

**FARBSTOFFSENSIBILISIERTE PHOTOOXYGENIERUNG
VON OXAZOLEN UND 2,3-DIHYDROPYRAZINEN**

Sigrid Koegler

FARBSTOFFSENSIBILISIERTE PHOTOOXYGENIERUNG

VON OXAZOLEN UND 2,3-DIHYDROPYRAZINEN

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Sigrid Koegler

aus Weiden i.d.Opf.

1987

1. Berichterstatter : Prof. Dr. K. Gollnick

2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.1987



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554617_0017

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Klaus Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit zwischen September 1983 und Dezember 1986.

Mein besonderer Dank gilt meinem Lehrer für die wertvolle Unterstützung bei der Durchführung und Niederschrift dieser Arbeit, sowie das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und Vertrauen.

Allen, die zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken.

- meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis und im Institut, insbesondere Herrn Dr. A. Griesbeck und Herrn Dipl. Chem. G. Utschick für anregende Diskussionen und Gespräche;

- meinen Forschungspraktikanten A. Hoffmann, D. Saur, B. Stöber und T. Wieser;

- den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors, insbesondere Herrn Huber und Herrn Schulz für die rasche Anfertigung von Spektren und Elementaranalysen;

- Herrn Kundu und Frau Dr. A. Wietelmann für die Aufnahme der ^{13}C -NMR- und ^{14}N -NMR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung und Problemstellung	
1.	Einleitung	1
2.	Allgemeines über Singulett-Sauerstoff	3
2.1.	Darstellung	4
2.2.	Nachweis	5
2.3.	Reaktionen	5
2.4.	Löschreaktionen	9
3.	Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit ungesättigten fünfgliedrigen Heterocyclen	12
4.	Problemstellung	20
II.	Photooxygenierung von Oxazolen	
1.	Einführung und Literaturübersicht	22
2.	Photooxygenierung von Aryl-alkylsubstituierten Oxazolen	25
2.1.	2-Methyl-4,5-diphenyloxazol	25
2.2.	2-Phenyl-4-methyloxazol	29
2.3.	2-Methyl-4-phenyloxazol und 2-Methyl-5-phenyloxazol	31
3.	Photooxygenierung von Arylsubstituierten Oxazolen	33
3.1.	2,5-Diphenyloxazol	33
3.2.	5-Phenyloxazol	35
4.	Photooxygenierung von Alkylsubstituierten Oxazolen	37
4.1.	Trimethyloxazol	37
4.2.	4,5-Dimethyloxazol	41
4.3.	2,4-Dimethyloxazol	43
4.4.	2,5-Dimethyloxazol	45
4.5.	4-Methyloxazol	50

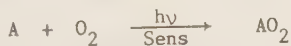
5.	Oxazol	52
6.	Zur Konstitution der Primärprodukte	54
6.1.	Spektrendiskussion	54
III.	Thermisch induzierte Umlagerung und Abfangreaktionen von 2,5-Oxazol-endoperoxiden	
1.	Einführung	60
2.	Untersuchung des Zwischenproduktes	64
3.	Mechanistische Aspekte der Produktbildung	71
3.1.	Substituenteneffekte	71
3.2.	Solvensabhängigkeit	78
4.	Umsetzung der Oxazol-endoperoxide mit Methanol	80
5.	Umsetzung der Oxazol-endoperoxide mit Trimethylsilylcyamid	94
IV.	Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion - ein Vergleich mit der Singulett-Sauerstoffreaktion	96
V.	Reaktionskinetische Untersuchungen	
1.	Einleitung	100
2.	Reaktionskinetik photosensibilisierter Oxygenierungen	102
3.	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Solvensabhängig- keit der Photooxygenierung von Oxazolen	105
4.	Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeiten - ein Vergleich der k_r -Werte mit anderen fünfgliedrigen Heterocyclen	109

VI.	Photooxygenierung von 1,3,4- und 1,2,5-Oxadiazolen und 5-Methylisoxazol	113
VII.	Photooxygenierung von 2,3-Dihydropyrazinen	
1.	Einführung	118
2.	Untersuchung der Reaktionsbedingungen für die photochemische Umsetzung der 2,3-Dihydropyrazine	120
3.	Ergebnisse der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung	122
3.1.	Die Photooxygenierungsprodukte	122
3.2.	Photooxygenierung in verschiedenen Lösungsmitteln	131
4.	Mechanistische Untersuchungen	134
VIII.	Experimenteller Teil	
1.	Allgemeines	138
1.1.	Physikalische Meßgeräte	138
1.2.	Die Belichtungsapparaturen	139
1.2.1.	Die kinetische Apparatur	139
1.2.2.	Reaktionsgefäß und Lichtquelle	140
1.2.3.	Präparative Belichtungen	143
1.3.	Lösungsmittel	144
1.4.	Sensibilisatoren	144
1.5.	Akzeptoren	144
2.	Photooxygenierung der Oxazole	145
2.1.	Physikalische Daten der verwendeten Oxazole	145

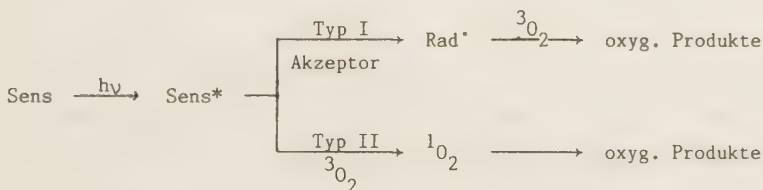
2.2.	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2,3,7 - Trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1] -hept-5-ene	149
2.3.	Photooxygenierungsprodukte	150
2.4.	Die Methanoladdukte	159
2.5.	Kinetische Messungen	162
3.	7-Acetyl-5,7-dimethyl-2-phenyl-1H,7H-triazolo- [1,2] - triazol- 1,3(2H)-dion	163
4.	Photooxygenierung der 2,3-Dihydropyrazine	164
4.1.	Ausgangsverbindungen	164
4.2.	Photooxygenierungsprodukte	166
IX.	Anhang	
1.	Bestimmung des Dipolmomentes im Übergangszustand	168
2.	Photosensibilisierter Elektronen-Transfer	170
X.	Zusammenfassung	172
XI.	Literatur	177

I.1. Einleitung

Molekularer Sauerstoff und Sonnenlicht sind wesentliche Bestandteile unseres Lebens. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß die vor gut sechzig Jahren entwickelte Chemie der sensibilisierten Photooxidation¹⁾ noch immer ein hochaktuelles und aufregendes Arbeitsgebiet darstellt. Photosensibilisierte Oxygenierungen



werden, je nach ihrem mechanistischen Ablauf, in zwei Hauptreaktionen unterteilt.²⁾ Reaktionen, bei denen die photochemische Anregung (unter H-Abstraktion oder Elektronenübertragung vom Akzeptor auf den Sensibilisator) zur Bildung von Radikalen oder Radikationen führt, die in einem weiteren Schritt mit Sauerstoff reagieren, werden als Typ-I-Mechanismus bezeichnet. Beim Typ-II-Mechanismus dagegen wird durch Energieübertragung vom angeregten Sensibilisator auf 3O_2 Singulett-Sauerstoff gebildet.



Die hierbei entstehenden aktiven Sauerstoffspezies wie Singulett-Sauerstoff (1O_2), Hydroxyradikale ($OH^\bullet$), $^\bullet O_2H$ und Superoxid ($O_2^{\bullet -}$) werden sowohl in synthetischer Hinsicht³⁾ als auch in zunehmendem Maße auf ihre Bedeutung in biologischen Oxidationsvorgängen untersucht.^{4,5)} Als Beispiel sei hier die photodynamische Krebstherapie erwähnt.⁶⁾ Hierbei werden mit

Hilfe der Lichtleiteroptik durch Laserbestrahlung, in Gegenwart von Hamatoporphyrin-Derivaten (HpD) als sensibilisierende Farbstoffe, reaktive Sauerstoff-Spezies direkt in der Tumorzelle erzeugt. Diese in situ gebildeten Spezies führen zum Absterben der Tumorzelle.

Weiterhin werden sensibilisierte Photooxidationsprozesse bei der Umweltproblematik wie photochemischer Smog⁷⁾ und im Zusammenhang mit dem "Waldsterben"⁸⁾ diskutiert.

Schon anhand dieser wenigen Beispiele wird deutlich, daß die Erforschung der Photooxidationsabläufe ein äußerst komplexes Gebiet umfaßt, an dem Naturwissenschaftler aller Sparten beteiligt sind. Der organische Chemiker kann hier durch synthetische, reaktionsmechanistische und kinetische Untersuchungen mit einfachen Modellverbindungen einen wesentlichen Teil für das Verständnis der hier ablaufenden Prozesse beitragen.

I.2. Allgemeines über Singulett-Sauerstoff

Molekularer Sauerstoff liegt im Grundzustand in einer Triplett-Elektronenkonfiguration vor, ist demzufolge paramagnetisch und wird durch den $^3\Sigma_g^-$ -Zustand repräsentiert. 22.6 kcal/mol über dem Grundzustand liegen zwei in nullter Näherung entartete $^1\Delta_g$ -Zustände; 37.7 kcal/mol über dem Grundzustand folgt der $^1\Sigma_g^+$ -Zustand.⁹⁾

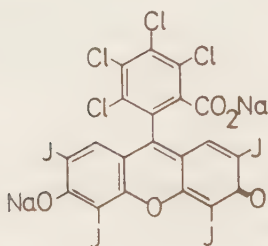
Zustand	Elektronenkonfig.		Rel. Eng. (kcal/mol)	Lebensdauer (sec.)	
	HOMO			Gasphase	Lösung
$^1\Sigma_g$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	37.7	7 - 12	10^{-11} - 10^{-9}
$^1\Delta_x, ^1\Delta_y$	$\uparrow\uparrow$	—	22.6	2700	10^{-6} - 10^{-3}
$^3\Sigma_g$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0.0	∞	∞

Tabelle 1: Relative Energien und Lebensdauern der energieärmsten Elektronenkonfig. des O_2 -Moleküls (Lit.: 10 - 13)

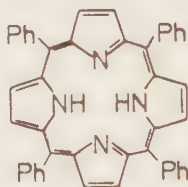
Während der strahlungslose Übergang $^1\Delta \leftarrow ^1\Sigma$ auf Grund der Erhaltung der Spinmultiplizität mit hoher Wahrscheinlichkeit abläuft, ist der Übergang $^3\Sigma \leftarrow ^1\Delta$ spinverboten. Die in Lösung ablaufenden Reaktionen von Singulett-Sauerstoff finden deshalb immer mit dem im $^1\Delta_g$ -Zustand statt. Im folgenden bezieht sich der Ausdruck Singulett-Sauerstoff ausschließlich auf den für die untersuchten Reaktionen maßgeblichen $^1\Delta_g$ -Sauerstoff.

I.2.1. Darstellung

Die gebräuchlichste Methode zur Erzeugung von Singulett-Sauerstoff ist die Energieübertragung von elektronisch angeregten Sensibilisatormolekülen auf O_2 ($^3\Delta_g$). Für die Energie-Transfer-Reaktion eignen sich sowohl Triplett- als auch Singulett-Sensibilisatoren, wie Eosin ($E_T = 43.2$ kcal/mol, Methylenblau (MB, $E_T = 34$ kcal/mol), eine Reihe von Porphyrinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. In dieser Arbeit wurden hauptsächlich die Farbstoffe Rose-Bengal (RB, $E_T = 42.5$ kcal/mol) und Tetraphenylporphyrin (TPP, $E_T = 34$ kcal/mol) eingesetzt.¹⁴⁾



RB



TPP

Neben der Photosensibilisierung existieren noch einige andere physikalische und chemische Methoden, um Singulett-Sauerstoff in synthetisch brauchbaren Mengen zu gewinnen:

- Mikrowellenentladung von sauerstoffhaltigen Gasen, wie O_2 , CO_2 , N_2O oder NO .^{15,16)}
- Umsetzung von Hypochlorit oder Hypobromit mit Wasserstoffperoxid¹⁷⁾
- Thermolyse von Phosphinozoniden oder Trialkylsilyl-hydrotrioxid¹⁸⁾
- Thermolyse von Endoperoxiden.¹⁹⁾

I.2.2. Nachweis

In der Gasphase kann Singulett-Sauerstoff nachgewiesen werden durch:

- ESR-Spektroskopie (der $^1\Delta_g$ -Zustand ist wie der $^3\Sigma_g$ -Zustand paramagnetisch)²⁰⁾
- Emissionsspektroskopie (Nachweis der Übergänge $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ bei $\lambda = 1272$ nm; $^1\Sigma_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ bei $\lambda = 762$ nm; $2\ ^1\Delta_g \rightarrow 2\ ^3\Sigma_g$ bei $\lambda = 635$ nm (Dimolekular-Emission); $^1\Delta_g + ^1\Sigma_g \rightarrow 2\ ^3\Sigma_g$ bei $\lambda = 477$ nm)^{21,22)}
- Photoionisation (das Ionisationspotential für $^1\Delta_g$ - Sauerstoff ist um ca 1 eV, das für $^1\Sigma_g$ um 1.6 eV niedriger als für $^3\Sigma_g$)²³⁾

In Lösung läßt sich Singulett-Sauerstoff durch seine spezifischen Reaktionen nachweisen.²⁴⁾

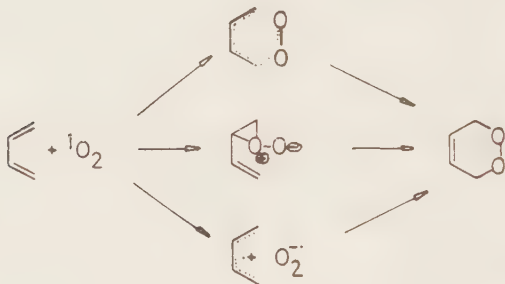
I.2.3. Reaktionen

Aufgrund seines elektrophilen Charakters stehen Singulett-Sauerstoff zahlreiche Olefine, negativ geladene Teilchen und elektronenreiche Moleküle als Reaktionspartner zur Verfügung. Bei der Addition an Olefine unterscheidet man drei Reaktionstypen:

- 1,4-Addition

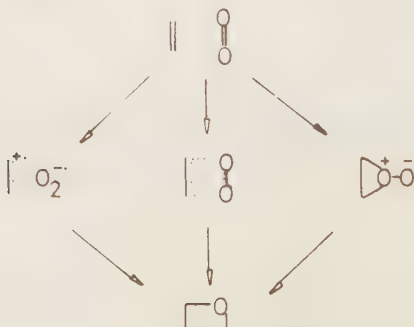
Singulett-Sauerstoff reagiert mit cyclischen und acyclischen 1,3 - Dienen als Dienophil zu 1,4 - Endoperoxiden. Zahlreiche Untersuchungen sprechen

dafür, daß der Reaktionsablauf analog der Diels-Alder-Reaktion konzentriert, über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, erfolgt.²⁴⁾ Es stehen jedoch auch Zweistufenprozesse (Perepoxid- oder Charge-Transfer-Zwischenstufen) zur Diskussion.²⁵⁾



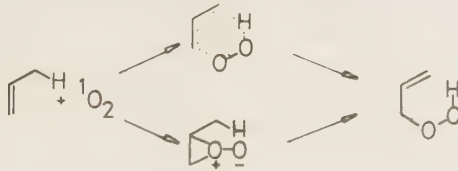
- 1,2-Addition

Mit elektronenreichen Olefinen wie Enolethern, Enaminen oder Thioenolethern oder sterisch stark gehinderten Olefinen reagiert $^1\text{O}_2$ über eine $[2+2]$ -Cycloaddition zu 1,2-Dioxetanen.²⁶⁾ Der Mechanismus dieser Reaktion ist bis heute umstritten. Neben einem konzentrierten $[\pi_2\text{s} + \pi_2\text{a}]$ Reaktionsablauf werden Zweistufenprozesse (1,4-Zwitterion-, Charge-Transfer- oder Perepoxidzwischenstufe) vorgeschlagen.²⁷⁾



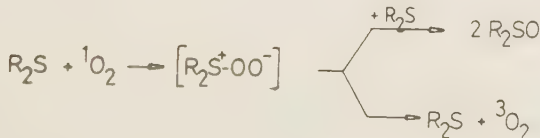
- En-Reaktion

Gegenüber elektronenreichen Monoolefinen mit allylständigen Wasserstoffatomen reagiert Singulett-Sauerstoff als Enophil.²⁸⁾ Bei dieser 1943 von Schenck²⁹⁾ entdeckten Oxygenierungsreaktion wird unter Abstraktion eines allylständigen Wasserstoffatoms und gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung ein Hydroperoxid gebildet. Auch hier stehen neben dem konzentrierten Ablauf mehrere Mechanismen zur Diskussion.³⁰⁾



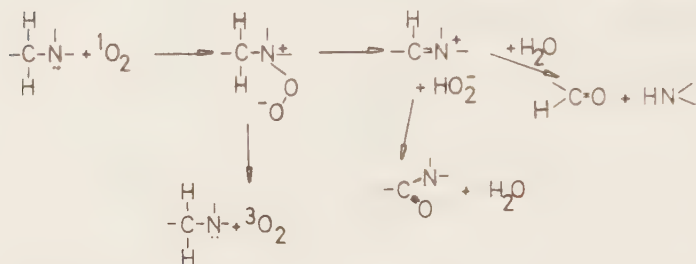
- Sulfide

Organische Sulfide können mit Singulett-Sauerstoff zu Sulfoxiden oxidiert werden, andererseits können sie aber auch als ${}^1\text{O}_2$ -Löcher fungieren. Der Reaktionsablauf ist stark lösungsmittelabhängig. In polaren Lösungsmitteln überwiegt die chemische Reaktion, in unpolaren die Löschreaktion. Für beide Reaktionen wird eine gemeinsame zwitterionische Zwischenstufe angenommen.³¹⁾



- Amine

Singulett-Sauerstoff reagiert mit Aminen, die über abstrahierbare α -ständige Wasserstoffatome verfügen, zu Carbonylverbindungen und Aminen oder zu Säureamiden nach dem Schema:³²⁾



Dies wurde in einer Reihe von primären, sekundären und tertiären Aminen und Alkaloiden nachgewiesen.³³⁾

Verbindungen, die keine C-N-Doppelbindung ausbilden können, wie 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO; Bredtsche Regel) oder tert.-Butylamin (keine α -CH-Gruppe) wirken nur als Singulett-Sauerstoffflöcher, gehen aber mit Singulett-Sauerstoff keine Reaktion ein. Aus diesem Grund eignet sich DABCO auch zum Nachweis von ${}^1\text{O}_2$.³⁴⁾

I.2.4. Löschreaktionen

Singulett-Sauerstoff kann durch eine Vielzahl von Verbindungen (Carotine³⁵ Amine, Sulfide, Phenole, Azomethine³⁶)) desaktiviert werden. Bei diesem als Löschreaktion (Quenching) bezeichneten Vorgang wird $^1\text{O}_2$ durch die Reaktion mit einem der oben erwähnten Moleküle in den Triplett-Grundzustand übergeführt. Das als Löscher fungierende Molekül kann hierbei chemisch (Isomerisierung etc.) oder physikalisch (angeregter Singulett- oder Triplettzustand) verändert oder unverändert aus diesem Prozeß hervorgehen. Für die Beobachtung von rein physikalischen Quenchreaktionen in Lösungen ist es wesentlich, daß die $^1\text{O}_2$ -Desaktivierung durch den Quencher (Gl.1) schneller abläuft, als die vom Lösungsmittel abhängige Singulett-Sauerstoffdesaktivierung (Gl.2).

$$(-d[^1\text{O}_2] / dt)_{\text{Quencher}} = k_q [\text{Q}] [^1\text{O}_2] \quad (1)$$

$$(-d[^1\text{O}_2] / dt)_{\text{Lösungsm.}} = k_d \cdot [^1\text{O}_2] \quad (2)$$

Unter der Bedingung, daß $1 > 2$ folgt

$$k_q > k_d / [\text{Q}]$$

Somit sollte zum Beispiel ein effizienter Löscher in Acetonitril ($k_d = 3 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$), der in einer Konzentration von 10^{-3} M vorliegt, als mittleren Grenzwert eine Quenchkonstante k_q von $3 \cdot 10^7 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ aufweisen. Der höchstmögliche Wert von k_q eines physikalischen Löschers liegt bei $3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (diffusionskontrollierte Reaktionsgeschwindigkeit).

Die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff hängt stark vom Lösungsmittel ab. Einige Werte, die auch in dieser Arbeit verwendet werden, sind in

in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	Lebensdauer $\tau \cdot 10^6 \text{ s}$	$k_d \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $1/\tau_{^1\text{O}_2}$	Literatur
Gasphase	2700	-	37
CFC1_3	1000	0.10	38
CCl_4	700, 900	0.14	13, 39
CHCl_3	60, 265	1.67	39, 38
CH_2Cl_2	105, 100	0.96	38, 39
CH_3CN	30, 61	3.33	13, 39
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	26, 40	3.85	13, 39
C_6H_6	24, 30	4.17	13, 40
CH_3OH	7	14.30	12
H_2O	2	50.00	12

Tab.2.: Lebensdauern von $^1\text{O}_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln

Für den Mechanismus der Quenchreaktionen werden folgende Wege diskutiert:

- Zwischenreaktionskatalyse

Bei Verbindungen, die mit Singulett-Sauerstoff sowohl eine Reaktion eingehen als auch als $^1\text{O}_2$ -Löcher fungieren können (Sulfide s.S.8; Amine s.S.9) nimmt man an, daß die Löschung über eine aus $^1\text{O}_2$ und dem Substrat gebildete zwitterionische Zwischenstufe abläuft.



- Energie-Transfer-Mechanismus

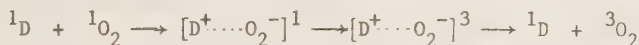
Eine Löschung durch elektronische Energieübertragung ist nur dann möglich, wenn der Triplettzustand des Quenchers energieärmer als 22 kcal/mol ist. Dies ist z.B. bei β -Carotin und anderen konjugierten Polyolefinen der

Fall. β -Carotin stellt mit einer Löschgeschwindigkeitskonstante von $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ einen der besten Löscher für Singulett-Sauerstoff dar.^{35a)}



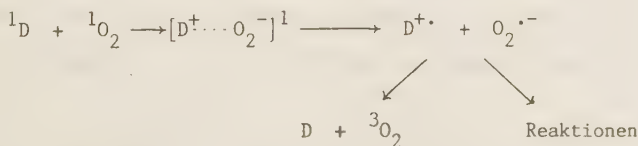
- Charge-Transfer-Mechanismus

Verbindungen mit besonders niedrigem Oxidationspotential (gute Elektronendonatoren) können mit Singulett-Sauerstoff zu einem Charge-Transfer-Komplex zusammentreten. Inter-System-Crossing und anschließende Dissoziation des Komplexes führt zu Triplett-Sauerstoff im Grundzustand.⁴¹⁾



Bestätigend für diesen Charge-Transfer-Komplex löschen Amine $^1\text{O}_2$ um so schneller, je niedriger ihr Ionisierungspotential (IP) ist; zwischen $\lg k_q$ und dem IP ergibt sich ein linearer Zusammenhang.⁴²⁾ Die Löschgeschwindigkeitskonstanten gehorchen der Rehm-Weller-Beziehung.⁴³⁾

Neuere Arbeiten diskutieren bei dem Zerfall des Charge-Transfer-Komplexes einen Ein-Elektronen-Transfer vom Donator auf Singulett-Sauerstoff unter Bildung des Superoxids $\text{O}_2^{\bullet -}$.⁴⁴⁾



Auf diesen Mechanismus wird im Kapitel VI näher eingegangen.

I.3. Reaktionen von Singulett-Sauerstoff mit ungesättigten fünfgliedrigen Heterocyclen

Sehr viele Naturstoffe, auch viele pharmazeutisch relevante Verbindungen und Farbstoffe, enthalten heterocyclische Systeme. Dies und die Rolle von Singulett-Sauerstoff in biologischen Systemen⁴⁵⁾ bewirkte in den letzten Jahrzehnten die intensive Untersuchung der Singulett-Sauerstoffreaktionen mit Heterocyclen. Die große Anzahl an Veröffentlichungen dokumentiert Interesse und Bedeutung.

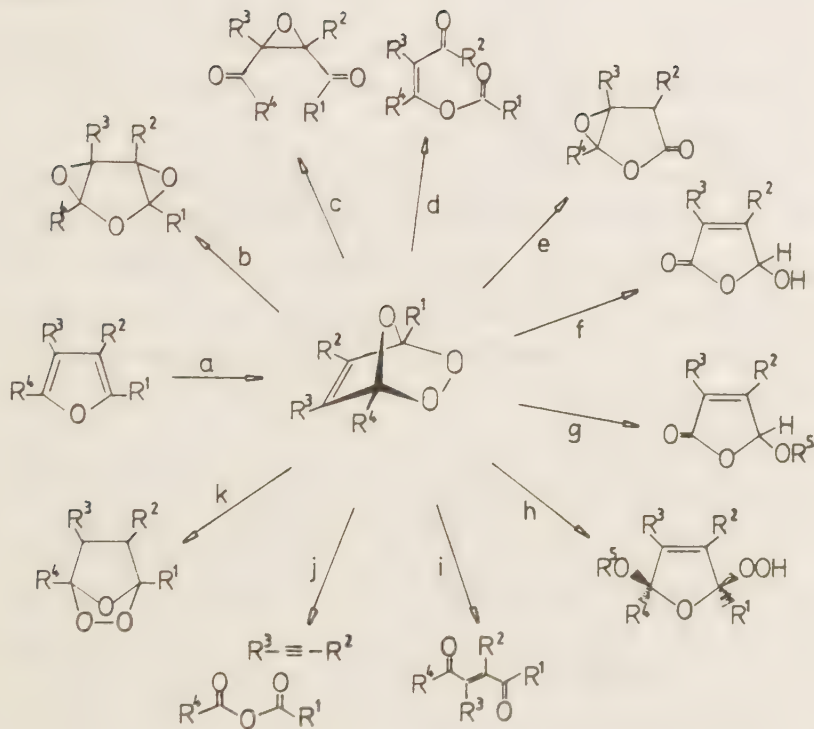
Die Palette der hieraus resultierenden Produkte basiert nicht so sehr auf der Reaktionsvielfalt des Singulett-Sauerstoffes mit dem heterocyclischen System, als vielmehr auf den unterschiedlichen Reaktionsmöglichkeiten des peroxidischen Primärproduktes (Endoperoxide, Dioxetane, Hydroperoxide). Diese Sekundärreaktion ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie der Natur des Substrates, dem Lösungsmittel, der Temperatur etc..

Im folgenden Überblick möchte ich mich auf funfgliedrige stickstoff- und/ oder sauerstoffhaltige Heterocyclen beschränken und kurz auf die Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit diesen Verbindungen eingehen.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet, die farbstoffsensibilisierte Photo-oxygenierung von Furanen, wurden 1944 von Schenck und Mitarbeitern durchgeführt.^{29,46)} Die daraufhin einsetzenden Untersuchungen lieferten eine Reihe an Verbindungen (1,4-Endione, Epoxy-1,4-dione, Vinylester, Biseperoxide, cyclische Acetale), die zur Demonstration in Schema 1 kurz skizziert sind.

In allen Fällen wird bei der Photooxidation der Furane das 2,5-transannulare Endoperoxid gebildet.

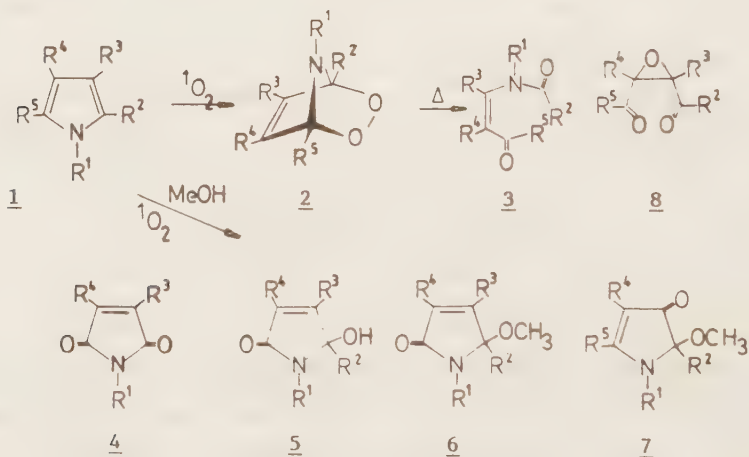
Schema 1:



Reaktion	Literatur	Reaktion	Literatur
a) $1O_2$	47	g) $+ R^5OH / R^1=R^4=H$	24,46,48b,50,51
b) Δ	48	h) $+ R^5OH$	52,48b
c) Δ für $R^1=R^2=$ $R^3=R^4=Ph$	49	i) $+ Ph_3P$	49a,52a,53
d) Δ wie c)	48,49b,49c	j) Δ für $R^1=R^4=H$ $R^2=R^3= COPh$	50
e) Δ für $R^1= H$	48,50	k) $+ N_2H_2$	54
f) Δ für $R^1=R^4=H$ in ROH	28 ,49,48b,50		

Neben der synthetischen Anwendung von Furan-endoperoxiden für die Darstellung einiger Naturstoffe⁵⁵⁾ soll an dieser Stelle daraufhingewiesen werden, daß 2,5-Dimethylfuran als Standardakzeptor bei kinetischen Untersuchungen der Singulett-Sauerstoff-Reaktionen eingesetzt werden kann.^{2,56)} (siehe Kapitel VI).

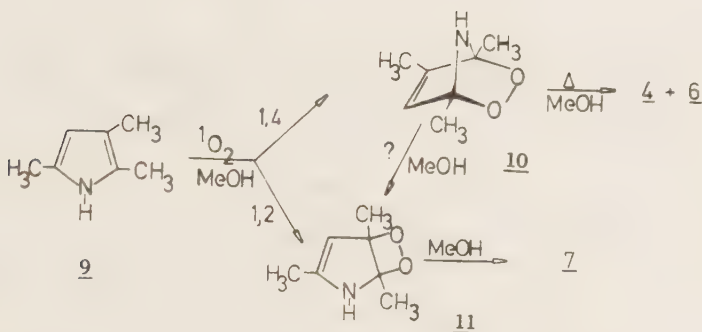
Wesentlich instabiler als die Furan-endoperoxide erweisen sich die bei der Photooxygenierung von Pyrrolen entstehenden Primärprodukte⁵⁷⁾, die Lightner et al. in einigen Fällen ¹H-NMR-spektroskopisch als Azaozonide 2 nachweisen konnten.⁵⁸⁾ Auch hier führt der Zerfall des Primärproduktes, je nach Medium und Substituenten, zu einer Vielzahl an Produkten (Maleinimid, Lactame, Epoxide, Amide).



Während es sich bei den Verbindungen 3 bis 6 um Umlagerungs- bzw. Methanoladditionsprodukte des Azaozonids 2 handelt, wird für die Produkte 7 und 8 ein Reaktionsablauf über ein Dioxetan diskutiert.⁵⁹⁾

Als Beispiel sei hier die Veröffentlichung von Lightner und Low herausgegriffen, in der für die Photooxidation von 2,3,5-Trimethylpyrrol (9) in

in Methanol eine Konkurrenz zwischen der $[4+2]$ und $[2+2]$ -Cycloaddition vorgeschlagen wird.⁶⁰⁾

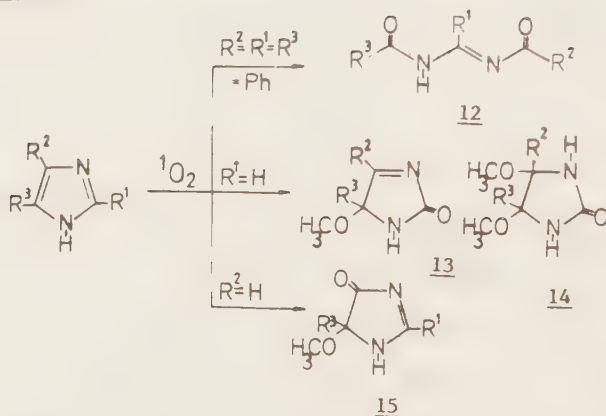


Es bleibt jedoch die Frage offen, ob das Dioxetan 11 direkt, d.h. durch 1,2-Addition oder über eine durch den Alkohol induzierte Umlagerung des Ozonids 10 gebildet wird.

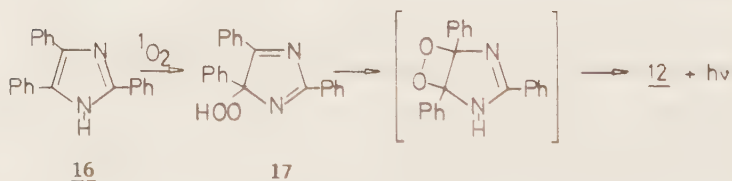
Auch bei der Photooxygenierung der Imidazole steht sowohl die 1,2- als auch die 1,4-Addition zur Diskussion. Die Untersuchung der Imidazole ist besonders interessant, da diese Systeme bei der durch Sauerstoff und Licht bewirkten Zerstörung von Enzymen, wie Lysozym, Ribonuclease, Chymotrypsin und Insulin, hauptsächlich betroffen sind. Die Inaktivierung dieser Enzyme steht in Korrelation mit der Zerstörung von Histidin (Photodynamischer Effekt).^{61,62)}

Die Bildung der Photooxygenierungsprodukte zeigt bei den Imidazolen eine starke Substituentenabhängigkeit, die in Schema 2 aufgezeigt wird.

Schema 2:



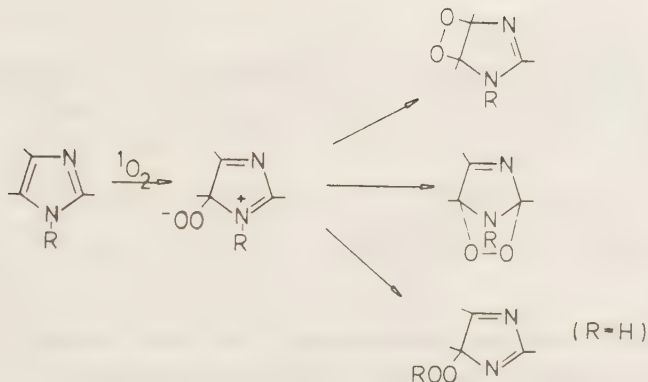
Auf der Suche nach dem Primärprodukt konnte bei der Photooxygenierung von Lophin 16 die Bildung des Hydroperoxides 17 beobachtet werden, das unter Chemilumineszenz zerfällt.^{63,64)}



Andererseits ergaben ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen, daß bei der Photooxidation von alkylsubstituierten Imidazolen 2,5-Endoperoxide als Primärprodukte gebildet werden.⁶⁵⁾

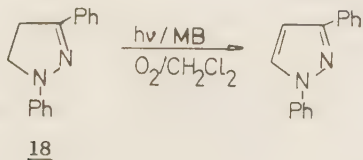
Möglicherweise läuft die Singulett-Sauerstoffreaktion mit Imidazolen über eine zwitterionische Zwischenstufe ab, wie sie bei Enaminen⁶⁶⁾ und

Indolen⁶⁷⁾ vorgeschlagen wird.⁶⁸⁾

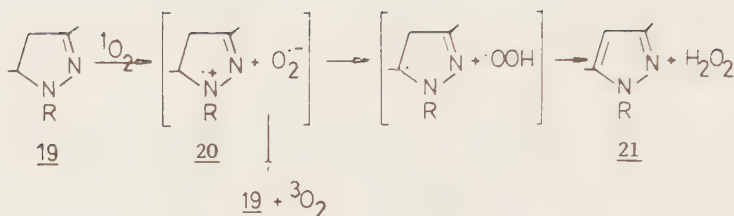


Während sich Pyrazole und Isoxazole gegenüber 1O_2 als inert erweisen, reagieren sowohl 2-Pyrazoline als auch 2-Imidazoline⁶⁹⁾ und 2-Oxazoline⁷⁰⁾ mit Singulett-Sauerstoff.

Bei der mit Methylenblau sensibilisierten Photooxidation von 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin 18 in Methylenchlorid konnte das Pyrazol als einziges Produkt isoliert werden.^{71,72)}



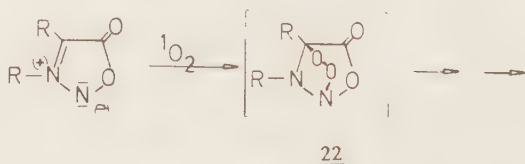
Untersuchungen mit weiteren 2-Pyrazolinen weisen jedoch darauf hin, daß in diesem Fall die Reaktion von 1O_2 über einen Radikalmechanismus abläuft, wie er in folgendem Schema aufgezeichnet ist.⁷³⁾



Offenbar erfolgt die Photooxidation von 19 über einen Elektronentransferprozeß zum Radikalkation 20; anschließende Deprotonierung in der 5-Position führt zum Pyrazol 21.

Bei den hier beschriebenen 2-Pyrazolinen wurden Oxidationspotentiale (E_p) zwischen 0.8 und 0.9 V gemessen.⁷⁴⁾ 2-Pyrazoline, deren E_p bei 0.5 V liegen, wirken als reine Singulett-Sauerstoffflöscher ($k_q = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Es wird hier also ein den Aminen analoges Verhalten beobachtet.⁴²⁾

Auch fünfgliedrige Heterocyclen mit mehr als zwei Heteroatomen wie die Sydnone reagieren mit Singulett-Sauerstoff.⁷⁵⁾ Ob hier allerdings die Reaktion über das Endoperoxid 22 abläuft oder ein anderer Weg eingeschlagen wird, ist bislang noch ungeklärt.



Die hier ausgewählten Beispiele zeigen deutlich, daß ungesättigte fünfgliedrige Heterocyclen mit Singulett-Sauerstoff überwiegend in einer [4+2]-Cycloaddition reagieren. Die Stabilität der hieraus resultierenden peroxidischen Primärprodukte ist einerseits von den Substituenten an den je-

weiligen Verbindungen abhängig, andererseits von den Heteroatomen im Ring. So lassen sich Furan-endoperoxide bei Raumtemperatur isolieren, während Pyrrol- und Imidazol-endoperoxide nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden können.

Daß die $^1\text{O}_2$ -Reaktion mit Heterocyclen nicht unbedingt über einen Cycloadditionsmechanismus ablaufen muß, zeigt das Beispiel der 2-Pyrazoline, wo ein Elektronentransferprozeß diskutiert wird.⁷⁴⁾

Zwischen den ablaufenden Sekundärreaktionen dieser heterocyclischen Peroxidsysteme lassen sich gewisse Übereinstimmungen beobachten. Beispielsweise kann bei Anwesenheit eines Brückenkopfprotons in der Peroxid-Struktur eine β -Eliminierung stattfinden. Weiterhin beobachtet man häufig eine Baeyer-Villiger-Umlagerung und durch Solvolyse der Peroxide können Additionsverbindungen entstehen. Durch die Wahl geeigneter Substituenten können jeweils spezifische Verbindungen erzeugt werden, so daß die Photooxygenierung von Heterocyclen eine synthetisch wertvolle Anwendungsmethode darstellt.

I.4. Problemstellung

Prinzipiell existieren für ungesättigte fünfgliedrige Heterocyclen zwei Möglichkeiten der Anlagerung von Singulett-Sauerstoff, die $[2+2]$ -Cycloaddition unter Bildung von Dioxetanen und die $[4+2]$ -Cycloaddition zu Endoperoxiden. Während die Konstitution der Primärprodukte im Falle der Imidazole und der Pyrrole noch nicht entschieden werden konnte, ist die Bildung der Sekundärozonide bei der Photooxidation der Furane gesichert. Der Grund dieser Diskrepanz ist in dem großen Stabilitätsunterschied der verschiedenen Oxygenierungsprodukte zu suchen. So sind sowohl die Produkte der Imidazol- als auch der Pyrrolreihe wenn überhaupt, dann nur bei tiefen Temperaturen spektroskopisch erfaßbar, während die Furan-endoperoxide teilweise sogar in Substanz isoliert werden konnten.

Formal nehmen die Oxazole eine Zwischenstellung zwischen Furanen und Imidazolen ein. Aus diesem Grund sollte es möglich sein, die Photooxygenierungsprodukte der Oxazole zu isolieren und in ihrer Struktur durch spektroskopische Methoden aufzuklären.

Daher wurde in dieser Arbeit eine Reihe verschieden substituierter Oxazole unter Variation von Bedingungen, (Lösungsmittel, Temperatur, Sensibilisatoren) photooxygeniert, die Primärprodukte wurden durch spezielle Techniken in Lösung oder in Substanz isoliert und ihre Strukturen mit Hilfe der Tieftemperatur-Kernresonanzspektroskopie bestimmt. Mittels reaktionskinetischer Untersuchungen wurden Rückschlüsse auf den hier ablaufenden Reaktionsmechanismus gezogen.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Sekundärreaktionen, der Natur der Folgeprodukte, sowie des Ab-

laufes der Addition von Nucleophilen.

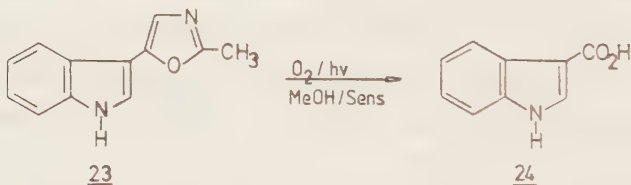
Die Photooxidation von Heterocyclen mit mehr als einem Stickstoffatom im Ring sollte im Hinblick auf mögliche Elektronen-Transfer-Mechanismen interessante Aufschlüsse bringen.

Aus diesem Grund wurden 1,2,5- und 1,3,4-Oxadiazole sowie 2,3-Dihydropyrazine auf ihr Verhalten unter verschiedenen Photooxygenierungsbedingungen untersucht. Neben der Aufklärung der Struktur der Produkte galt es hier festzustellen, ob die Photooxidation durch Singulett-Sauerstoff (Typ II) bewirkt oder durch primären H-Atomtransfer bzw. Elektronentransfer (Typ II) induziert wird. Diesem Zweck diente der Einsatz von Radikalfänger und Singulett-Sauerstoff-Löcher und die Bestimmung der Reaktionskinetik bei Verwendung verschiedener Sensibilisatoren und Lösungsmittel.

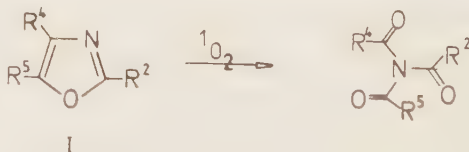
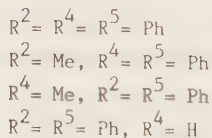
II. Photooxygenierung von Oxazolen

II.1. Einführung und Literaturübersicht

Reaktionen von Alkyl-aryl-substituierten Oxazolen mit Singulett-Sauerstoff wurden erstmals 1966 von Wasserman und Floyd durchgeführt.⁷⁶⁾ Sie erhielten bei der Belichtung des Naturstoffes Pimprinin (23)⁷⁷⁾ in Methanol und in Gegenwart von Sauerstoff und Methylenblau als Sensibilisator die Indol-3-carbonsäure (24).

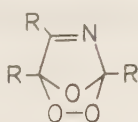


Weitere Versuche ergaben, daß die farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von Oxazolen der Struktur I schnell und quantitativ zu Triamiden⁷⁸⁾ und dementsprechend bei Oxazolen, die in 4-Stellung keine Substituenten tragen, zu N-Formylderivaten⁷⁹⁾ führt.

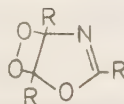


Theoretisch kann die hier beobachtete Umlagerung über zwei mögliche Primärprodukte ablaufen. Analog der Photooxidation von Furanen⁴⁸⁾ kann Singulett-Sauerstoff mit Oxazolen unter [4+2] -Cycloaddition das transannulare 2,5-Endoperoxid II bilden. Alternativ dazu läßt sich jedoch auch

eine 1,2-Addition unter Bildung eines Dioxetans III formulieren, wie sie bei N-substituierten Imidazolen vorgeschlagen wurde.⁸⁰⁾



II

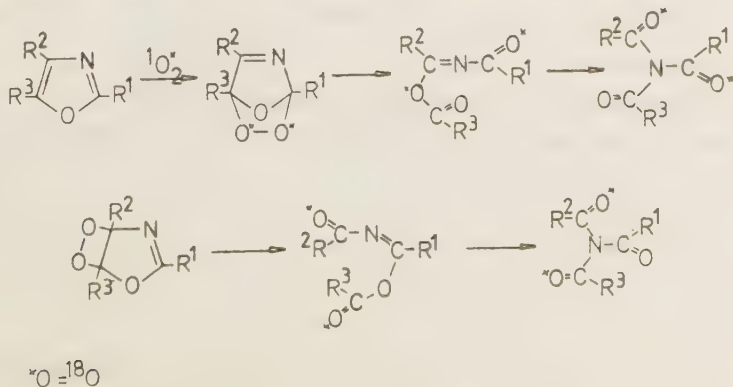


III

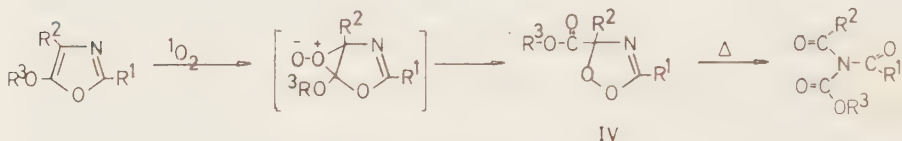
Wasserman postulierte als Primärprodukt Struktur II. Hinweise für die ablaufende Photooxygenierungsreaktion und die vorgeschlagene Konstitution II lieferten folgende Ergebnisse:

- Die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff an dieser Reaktion wurde durch Einsetzen von 9,10-Diphenylanthracenendoperoxid, einer thermischen $^1\text{O}_2$ -Quelle bestätigt. Hier werden die gleichen Produkte gebildet wie bei der Photooxygenierungsreaktion.^{81,82)}
- Unter Verwendung von ^{18}O -angereichertem Sauerstoff ergab die Reaktion mit unsymmetrisch trisubstituierten Oxazolen, laut Massenspektrum, Triamide mit R^1CO und R^2CO markierten Acylgruppen.⁸³⁾ Dies deutet unter Annahme des in Schema 3 aufgezeichneten Umlagerungsmechanismus darauf hin, daß es sich bei dem Primärprodukt um das Diels-Alder-Addukt II handelt. Bei einer Sauerstoffaddition an die 4,5-Bindung würde die Markierung in den Acylgruppen R^2CO und R^3CO auftreten.

Schema 3



Überraschenderweise wurde bei der Photooxygenierung alkoxy-substituierter Oxazole neben den erwarteten Diacylcarbamaten auch 3-H-1,2,4-Dioxazole IV isoliert.^{84,85)} Scarpati et al. nehmen an, daß diese über das Peroxiran-
intermediat entstehen, das auch bei der Singulett-Sauerstoffaddition an Alkene oder Diene postuliert wurde.⁸⁶⁾



Weitere Untersuchungen in dieser Richtung ergaben, daß 3H-1,2,4-Dioxazole in ausgezeichneter Ausbeute erhalten werden, wenn die Photooxygenierung in Gegenwart kleiner Mengen 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan (DABCO) durchgeführt wird.⁸⁷⁾ Die Rolle von DABCO ist bis jetzt jedoch unklar.

Obwohl eine Reihe der hier besprochenen Resultate nachhaltig darauf hinweisen, daß bei der Photooxygenierung von Oxazolen als Primärprodukt ein Endoperoxid gebildet wird, gab es dafür bislang keinen gesicherten experimentellen Nachweis.

Ziel der folgenden Untersuchungen war es, die Primärprodukte der Singulett-Sauerstoffaddition an verschiedenen substituierten Oxazolen eindeutig zu identifizieren, d.h. wenn möglich zu isolieren und, falls diese bei Raumtemperatur zu instabil, sie bei tiefen Temperaturen durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in ihrer Konstitution aufzuklären.

II.2. Photooxygenierung von Aryl-alkylsubstituierten Oxazolen^{*}

II.2.1. 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol 25

Für die Untersuchung der bei der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung von Oxazolen gebildeten Primärprodukte wurde noch einmal das bereits von Wasserman verwendete 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol (25) eingesetzt.

25 wird in einem O₂-gesättigten Lösungsmittelgemisch aus CDCl₃/ CFC1₃ bei -78°C in Gegenwart von Tetraphenylporphin (TPP) als Sensibilisator innerhalb von fünf Stunden vollständig photooxygeniert. Die direkt aus der Belichtungslösung aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (-50°C) zeigen, daß ausschließlich ein Primärprodukt gebildet wird.

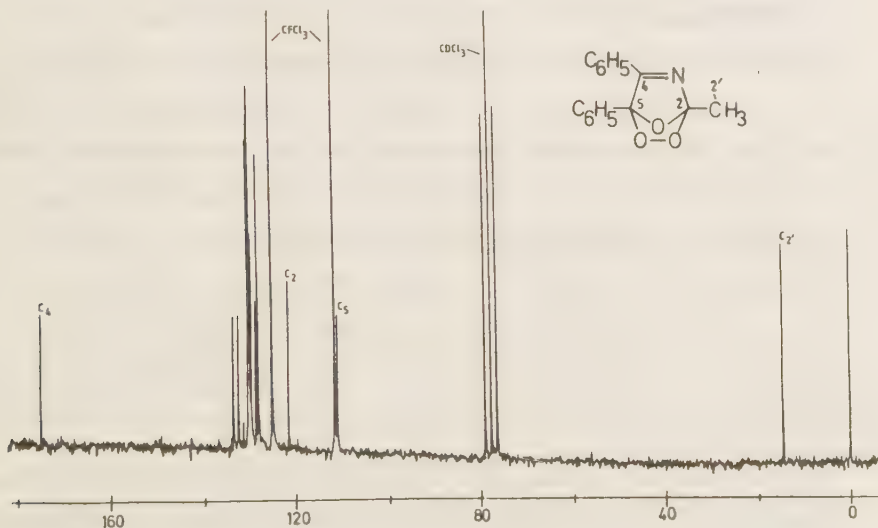


Abb. 1: ¹³C-NMR-Spektrum von 26 in CDCl₃/ CFC1₃ bei -50°C.

^{*}Zur Darstellung der Oxazole siehe exp. Teil.

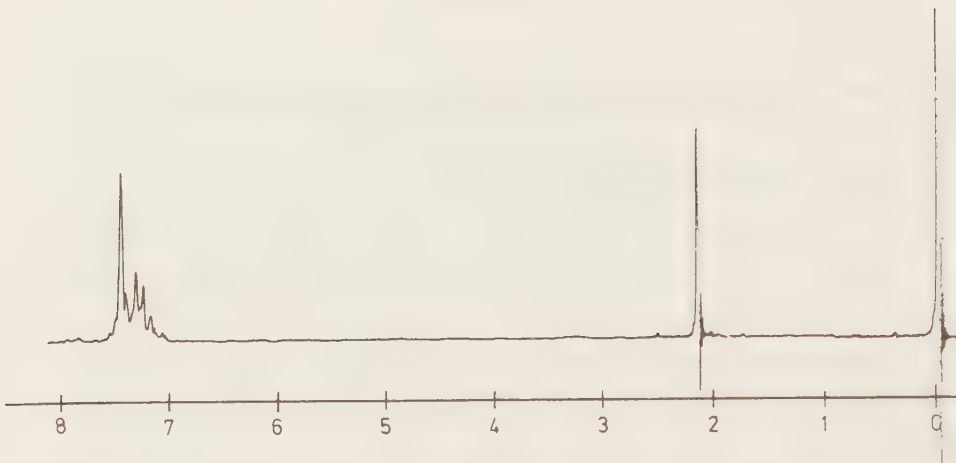


Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum von 26 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3$ bei -70°C .

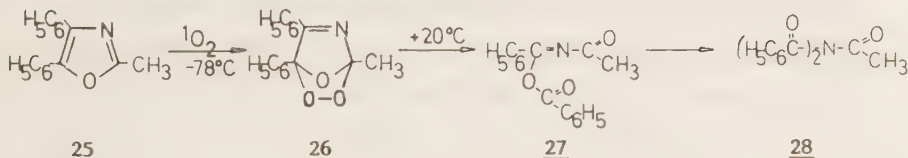
Aufgrund der ^{13}C -NMR-Daten kann angenommen werden, daß es sich bei dem Primärprodukt um das Endoperoxid 26 handelt. (s. Diskussion in II.6.)

Im ^1H -NMR-Spektrum dient bei der Umsetzung von Verbindung 25 mit Singulett-Sauerstoff besonders das Signal der Methylgruppe zur Verfolgung der Reaktion. Die Methylgruppe der Ausgangsverbindung 25 erscheint bei -60°C bei 2.55 ppm, im Ozonid 26 dagegen bei 2.23 ppm. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur läßt sich sehr gut die Hochfeldverschiebung der Methylgruppe des Ozonids 26 mit zunehmender Temperatur beobachten:

-60°C :	= 2.23 ppm	-30°C :	= 2.19 ppm
-50°C :	= 2.21 ppm	$+ 0^\circ\text{C}$:	= 2.16 ppm
-40°C :	= 2.20 ppm	$+10^\circ\text{C}$:	= 2.15 ppm

Die Zersetzung von 26 beginnt bei $+20^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur treten neue Signale bei 2.33 ppm und 2.47 ppm auf, wobei das Signal bei 2.33 ppm der Methylgruppe des instabilen Acyl-Imidates 27 zugeordnet wird. (s. III.3.)

26 wandelt sich bei +20°C innerhalb von zehn Minuten vollständig in das Zersetzungsprodukt N-acetyl-dibenzamid (28) um.



Ein weiteres Zersetzungsprodukt kann nicht beobachtet werden. Die Aufarbeitung des Endproduktes lieferte nach dem Umkristallisieren aus Hexan/Benzol analysenreines 28. Ebenso ergibt die Photooxygenierung von 25 in CHCl_3 /TPP bei +13°C nach der Aufnahme von einem Moläquivalent Sauerstoff quantitativ Verbindung 28. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Arbeiten von H.H.Wasserman.⁷⁸⁾ Hier wurde Verbindung 25 in Methanol/Methylenblau/ Sauerstoffatmosphäre belichtet und 28 mit einer Ausbeute von 86% isoliert.

Zur Überprüfung einer eventuellen Solvensabhängigkeit wurde 25 unter identischen Bedingungen (13°C, 150 Watt-Halogenlampe, $\lambda = 470\text{--}520\text{ nm}$) in verschiedenen Lösungsmitteln (CCl_4 /TPP, CHCl_3 /TPP, C_6H_6 /TPP, CH_3CN /RB, CH_2Cl_2 RB, Aceton/RB und Methanol/RB) photooxygeniert. In allen Fällen kann nur die quantitative Umsetzung zu Verbindung 28 beobachtet werden.

Das Endoperoxid 26 läßt sich mit Triphenylphosphin (Ph_3P) zu Imin 29 reduzieren. Dazu wurde eine bei -78°C hergestellte Lösung von 26 in CDCl_3 / CFCl_3 bei dieser Temperatur mit äquimolaren Mengen Ph_3P versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Aufarbeitung ergab neben geringen Mengen von nicht umgesetzten Triphenylphosphin 20% Imin, 32% Benzil, 36% Acetamid und Triphenylphosphinoxid. 29 erweist sich als extrem hydrolyse-

Die Autoren nehmen an, daß die Singulett-Sauerstoffreaktion sowohl über den Weg der 1,4-Addition als auch der "1,2-Addition" abläuft. Sie führten die Reduktion mit Triphenylphosphin bei -10°C durch und erhielten als Endprodukte neben 28 ebenfalls das Imin 29, Benzil und Acetamid. Die Bildung des Imins 29 bzw. seiner Hydrolyseprodukte beweist nach Meinung der Autoren das Vorliegen des Dioxazols 30. (In der Publikation sind keine ^{13}C -NMR-Daten angegeben.)

Die Argumentation der Autoren wird jedoch hinfällig, da Verbindung 29 genausogut aus 26 wie aus 30 durch die Reduktion mit Triphenylphosphin entstehen sollte. Die von mir gemessenen ^{13}C -NMR-Daten schließen jedoch die Möglichkeit aus, daß es sich bei dem Primärprodukt um das Dioxazol 30 handelt. So ist hier keine Absorption im Carbonylbereich (180-200 ppm) zu beobachten. Weiterhin tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal auf, das dem C-Atom 2 des postulierten Dioxazols 30 zugeordnet werden könnte. Dieses sollte, analog der Ausgangsverbindung 25, bei ca 160 ppm auftreten. Dahingegen beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum Signale bei 110, 120 und 173 ppm, die den Ring-C-Atomen des Endoperoxids 26 zugeordnet werden können. Insbesondere spricht die Absorption bei 173 ppm (-C-N-Doppelbindung) für das Vorliegen von Verbindung 26.

II.2.2. 2-Phenyl-4-methyl-oxazol 31

Die mit TPP sensibilisierte Photooxidation von 2-Phenyl-4-methyloxazol 31 in einer Mischung aus $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ bei -78°C führt, wie die direkt aus der

Belichtungslösung bei -60°C aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, quantitativ zum Ozonid 32.

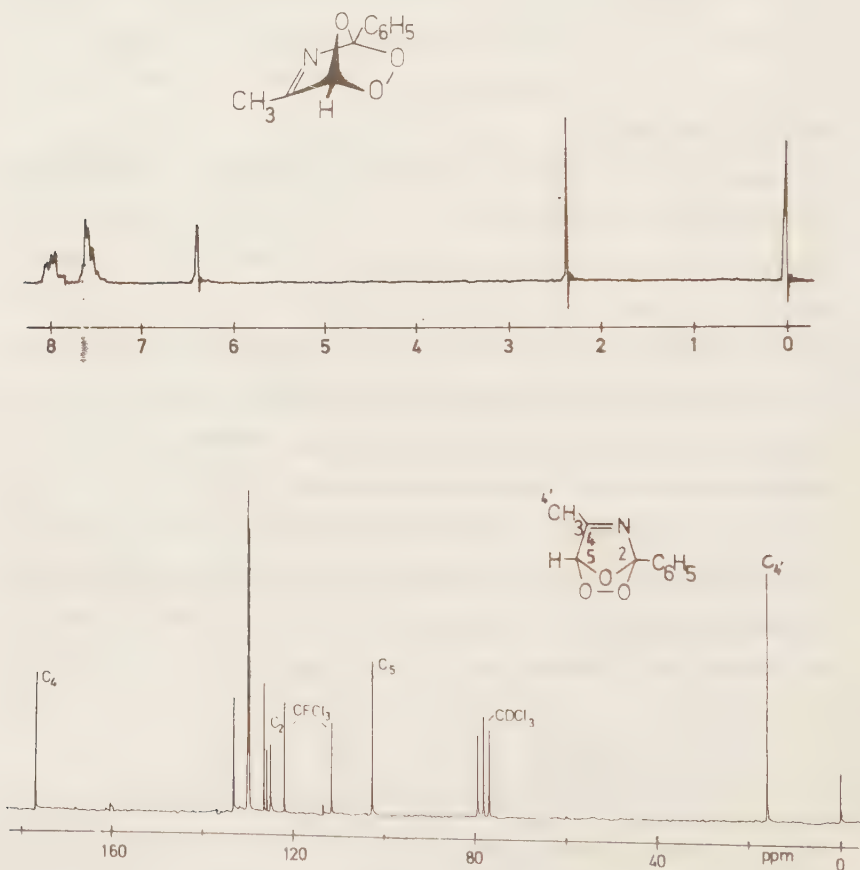
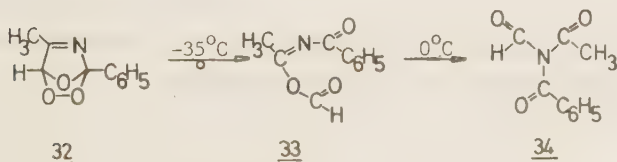


Abb. 3: ^1H -NMR(-50°C)- und ^{13}C -NMR(-63°C)- Spektren von 32 in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$.

Auch hier wird aus den Kernresonanzspektren deutlich, daß es sich bei dem Primärprodukt nicht um ein Dioxazol handeln kann. So ist weder im ^1H -NMR-Spektrum ein Aldehyd-Proton noch im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal im Absorptionsbereich der Carbonyle zu beobachten. Dagegen läßt sich das im ^1H -NMR- bei 6.37 ppm und das im teilentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum als Dublett auftretende Signal bei 101 ppm dem Proton bzw. dem Ring-C-Atom 5 des Endoperoxids 32 zuordnen.

32 stellt in der Reihe der von mir hergestellten Oxazolendoperoxide das instabilste Sekundärozonid dar. Die Verbindung ist selbst in verdünnten Lösungen nur bis -35°C stabil. Mit Hilfe einer kontinuierlich durchgeführten ^1H -NMR-Tieftemperaturmessung ist zu beobachten, daß 32 bei -35°C in das Isoimid 33 umlagert (s. Kapitel III.2.), das bei 0°C in N-acetyl-N-formyl-benzamid 34 übergeht.

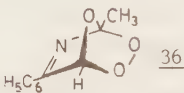
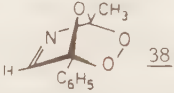


Die Photooxygenierung von 31 bei $+11^\circ\text{C}$ ergibt quantitativ nur ein Endprodukt, Verbindung 34. Dieses Triamid konnte nach der Aufarbeitung analysenrein zu 74% isoliert werden.

II.2.3. 2-Methyl-4-phenyl-oxazol und 2-Methyl-5-phenyloxazol

Wird die Photooxygenierung von 2-Methyl-4-phenyloxazol (35) und 2-Methyl-5-phenyloxazol (37) bei Temperaturen unter -50°C in Gegenwart eines Sensibilisators durchgeführt, so erhält man in beiden Fällen nach Aufnahme eines Moläquivalentes Sauerstoff quantitativ das entsprechende Ozonid 36

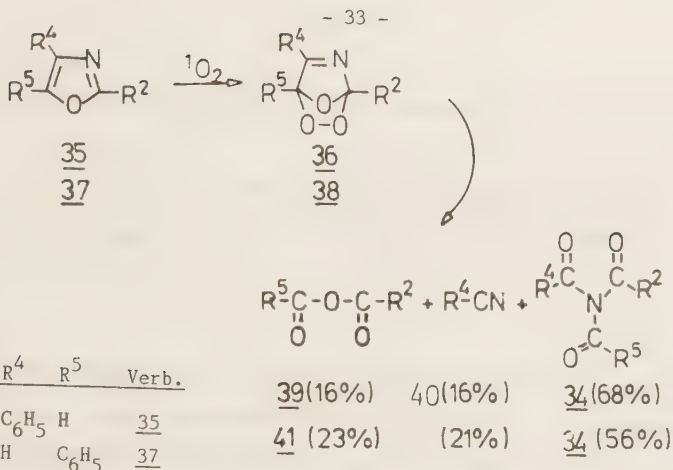
und 38. Die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind in Tabelle 3 aufgelistet.

	
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -50^\circ\text{C}$ $\delta = 2.20$ (s, 3H, CH_3) 6.85 (s, 1H) $7.32\text{--}8.02$ (m, 5H)	$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -30^\circ\text{C}$ $\delta = 2.16$ (s, 3H, CH_3) $7.32\text{--}7.70$ (m, 5H) 8.21 (s, 1H)
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -62^\circ\text{C}$ $\delta = 13.98$ (q, CH_3) 99.21 (d, C-5) 121.67 (s, C-2) 172.45 (s, C-4)	$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -40^\circ\text{C}$ $\delta = 14.05$ (q, CH_3) 109.33 (s, C-5) 121.24 (s, C-2) 164.31 (d, C-4)

Tab.3 : ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Ozonide 36 und 38

Die spektroskopischen Daten sprechen wiederum für das Vorliegen von Endoperoxiden. So können die im ^{13}C -NMR-Spektrum auftretenden Signale der Ring-C-Atome dieser Struktur sehr gut zugeordnet werden. Das als Dublett auftretende ^{13}C -NMR-Signal von C-Atom 4 des Ozonids 38 bei 164 ppm stimmt gut mit den aus der Literatur bekannten chemischen Verschiebungen entsprechender C-N-Doppelbindungen überein.⁸⁸⁾

Während 36 in Lösung bei 0°C in das gemischte Anhydrid Formylacetat 39, Benzonitril 40 und N-acetyl-N-formyl-benzamid 34 zerfällt, lagert sich das Ozonid 38 erst bei $+15^\circ\text{C}$ in Blausäure, Benzoessäure-Essigsäureanhydrid 41 und 34 um.



Schema 5: Reaktionsablauf der Photooxygenierung von 35 und 37 .

Die in Schema 5 angegebene Produktverteilung beruht auf ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen.

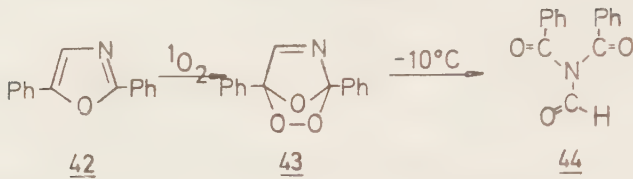
II.3. Photooxygenierung von Arylsubstituierten Oxazolen

II.3.1. 2,5-Diphenyloxazol 42

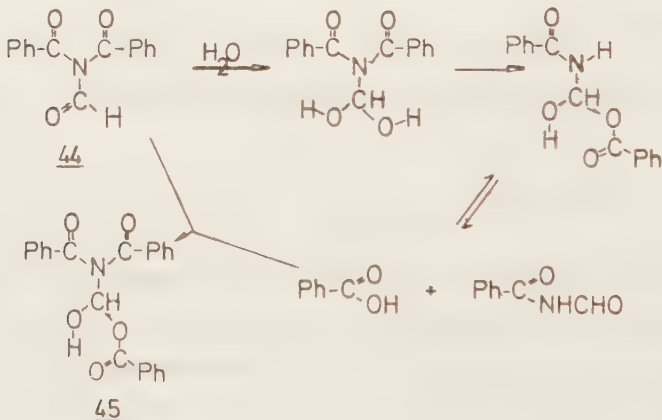
Belichtet man 2,5-Diphenyloxazol (42) bei -58°C in einer Mischung aus CDCl₃/CFCl₃ und Tetraphenylporphin als Sensibilisator, so erhält man nach Aufnahme von einem Moläquivalent Sauerstoff quantitativ das Endoperoxid 43 (s. Tabelle 4).

Verbindung 43 kann durch Abziehen des Lösungsmittels bei -40°C/10⁻⁴ Torr als leicht gelblicher Festkörper isoliert werden, der sich allerdings bei Temperaturen über -30°C unter heftigem Erwärmen zersetzt. In Lösung bleibt das Ozonid bis -10°C stabil und lagert sich bei dieser Temperatur in das

hydrolyseempfindliche⁸⁹⁾ N-formyl-dibenzamid 44 um.



Verbindung 42 wurde aufgrund ihrer szintillatorischen Eigenschaften schon eingehend von F.N.Hayes et al.⁷⁹⁾ untersucht. Ihnen gelang es bei der Photooxygenierung von 42 in CHCl_3 / Methyleneblau die Sekundärprodukte zu isolieren und zu identifizieren. Das im feuchten Medium instabile Amid 44 bildet nach dem in Schema 6 angegebenen Mechanismus N-(benzoyloxymethyl)-dibenzamid 45.



Schema 6: Bildung von Verbindung 45 nach Lit. 79.

II.3.2. 5-Phenyloxazol 46

Das Ozonid 47 kann analog den bisher beschriebenen Umsetzungen durch die mit TPP sensibilisierte Photooxygenierung von 5-Phenyloxazol (46) in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ bei -78°C quantitativ erhalten werden.

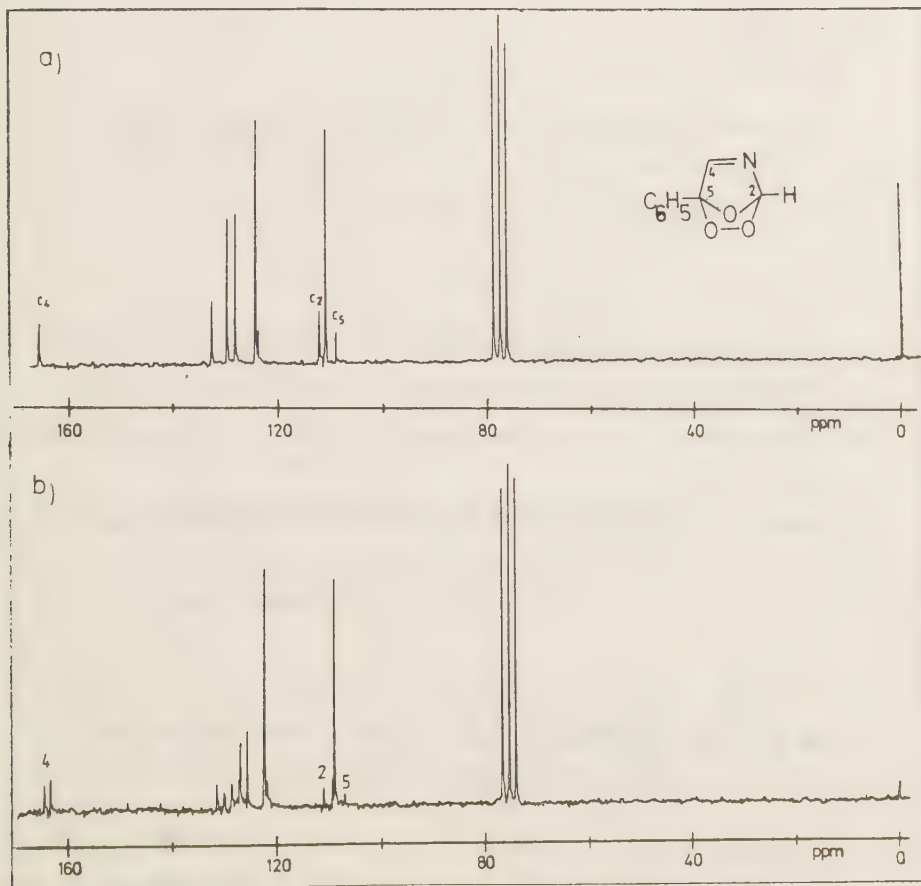


Abb.4a: ^{13}C -NMR-Spektrum von 47 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ bei -50°C .

a) ^1H -Rauschentkoppelt

b) Teilentkoppelt

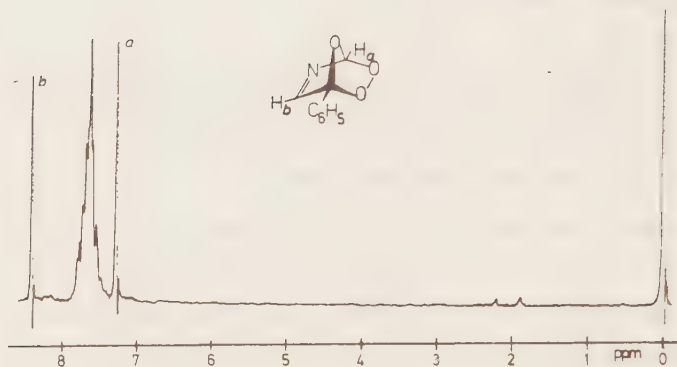
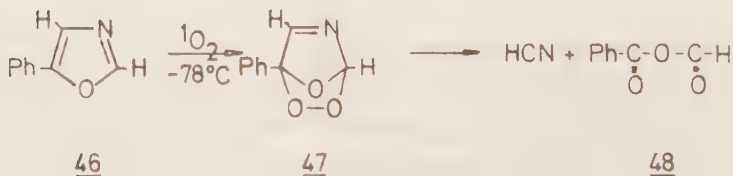


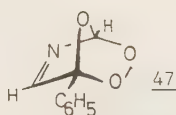
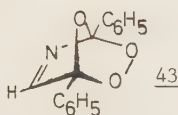
Abb.4b: ^1H -NMR-Spektrum von 47 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ bei -40°C

Das Vorliegen einer Endoperoxid-Struktur wird durch die im teilentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum auftretenden Dubletts bei 112 und 165 ppm bestätigt. Das Signal bei 112 ppm kann dem C-Atom 2, das bei 165 ppm dem C-Atom 4 zugeordnet werden.

47 bleibt in Lösung bis 0°C stabil und zerfällt bei einer Probentemperatur von $+10^\circ\text{C}$ in Blausäure und Ameisensäure-Benzoesäureanhydrid 48.



Der "Triamid-Weg" zu N,N-diformylbenzamid konnte nicht beobachtet werden.



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -30^\circ\text{C}$

$\delta = 7.32\text{--}8.07$ (m, 10 H)

8.33 (s, 1H)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -40^\circ\text{C}$

$\delta = 7.12$ (s, 1H, H-2)

7.51 (m, 5H_{arom.})

8.31 (s, 1H, H-4)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -60^\circ\text{C}$

$\delta = 111.07$ (s, C-5)

121.34 (s, C-2)

164.64 (d, C-4)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3): -50^\circ\text{C}$

$\delta = 108.88$ (s, C-5)

112.00 (d, C-2)

165.26 (d, C-4)

Tab.4: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ozonide 43 und 47.

II.4. Photooxygenierung von Alkylsubstituierten Oxazolen

II.4.1. Trimethyloxazol 49

Die mit Tetraphenylporphin sensibilisierte Photooxygenierung von Trimethyloxazol (49) in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -78°C führt, wie die spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung bei -50°C zeigt, nur zu einem Produkt, dem Ozonid 50.

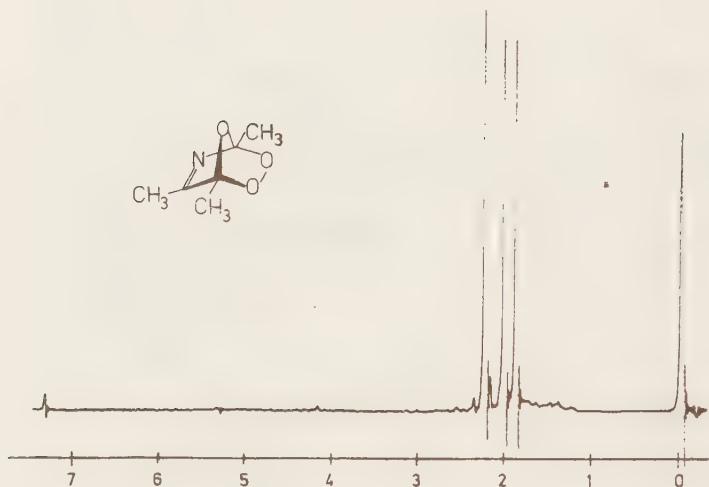


Abb.5: ^1H -NMR-Spektrum von 50 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3$ bei -60°C .

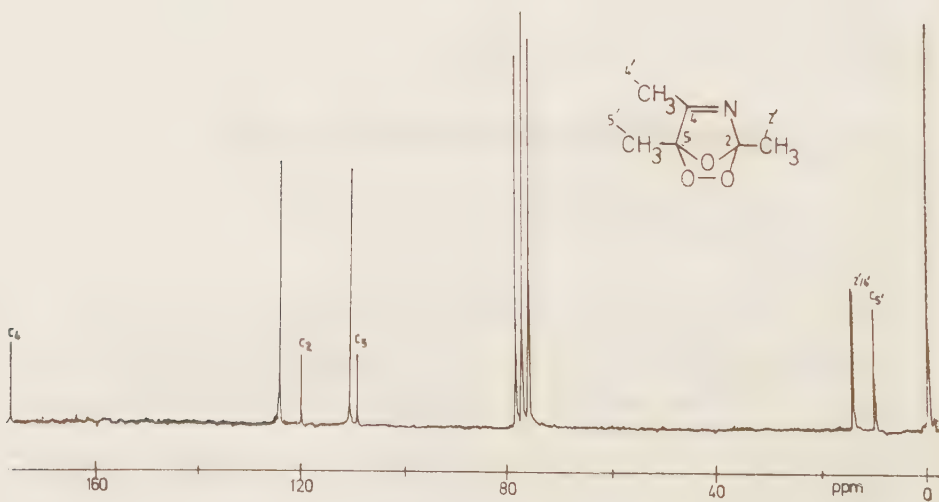
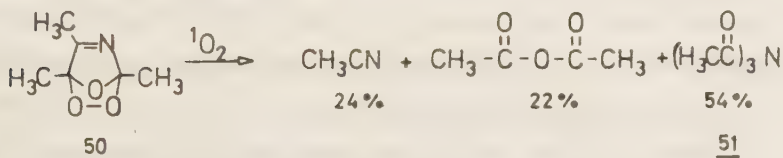


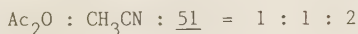
Abb.6: ^{13}C -NMR-Spektrum von 50 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3$ bei -50°C .

50 kann durch Kurzwegdestillation bei $0^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr in Substanz isoliert werden. Es handelt sich hierbei um eine gelbliche Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Verpuffen zersetzt. In Lösung ist 50 bis $+10^{\circ}\text{C}$ stabil. Temperaturerhöhung auf $+20^{\circ}\text{C}$ führt zur Umlagerung, wobei ein Gemisch aus Triacetamid (51), Acetonitril und Acetanhydrid entsteht. Die Struktur der Verbindungen wurde durch spektroskopische Vergleiche mit authentischen Proben (Triacetamid nach Lit. 90 synthetisiert) gesichert.

Unterzieht man das Produktgemisch einer Säulenchromatographie über Kieselgel (Elution mit Ether in Petrolether), so erhält man 35% reines Triacetamid.



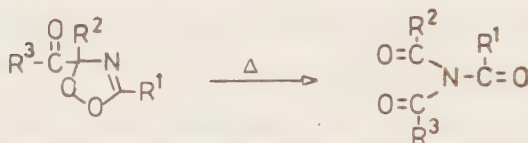
Das Produktverhältnis wurde anhand des ^1H -NMR-Spektrums der belichteten Rohlösung ermittelt. Die Umlagerung des Ozonids 50 in CDCl_3 führt zu einem Verhältnis von:



Wie in der Literatur beschrieben (s.II.1) soll bei der Photooxygenierung von 5-Alkoxyoxazolen durch Zugabe von DABCO die 1,4-Addition von Singulett-Sauerstoff fast vollständig unterdrückt werden, während die 1,2-Addition unter Bildung von 3-H-1,2,4-Dioxazolen bevorzugt ablaufen soll.

Es war daher von besonderem Interesse, ob die Zugabe von DABCO auch bei Alkylsubstituierten Oxazolen eine Veränderung des Reaktionsablaufes hervorruft.

3-H-1,2,4-Dioxazole zerfallen unter Erwärmen wie die Oxazolozonide in die entsprechenden Triamide⁹¹⁾, jedoch nicht zu Nitrilen und Anhydriden.



Daher bietet sich Trimethyloxazol (49) zur Untersuchung an, da hier mit Hilfe der Produktverhältnisse feststellbar sein sollte, ob während der Photooxygenierung mit DABCO ein 1,2,4-Dioxazol gebildet wird oder nicht.

Es wurden sechs Belichtungen mit je 90 mmol in 25 ml CCl_4 und Tetraphenylporphin ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) als Sensibilisator und unterschiedlichen DABCO-Konzentrationen durchgeführt. Nach Beendigung der Photooxygenierung wurde die Produktverteilung (der nicht weiter behandelten Belichtungslösung) ^1H -NMR-spektroskopisch festgestellt.

49	Konz. (10^3M)	Oxidation (%)	Reaktions- zeit (min.)	51	Ausbeute (%)*	
	DABCO				Anhydrid	Nitril
90	0	100	35	48	26	26
90	2	100	36.5	48	25	27
90	4	100	38	48	25	27
90	9	100	45	48	25	27
90	18	100	51	48	26	26
90	40	100	118	48	26	26

Tab.5: Photooxygenierung von 49 in Gegenwart verschiedener DABCO-Konzentrationen.

* ^1H -NMR-spektr. Bestimmung: $\pm 5\%$

Wie man aus Tabelle 5 ersieht, wird die Photooxygenierung von Trimethyloxazol (49) durch die Zugabe von DABCO nicht beeinflusst. Lediglich die zum vollständigen Umsatz benötigte Reaktionszeit wird linear mit steigender DABCO-Konzentration erhöht. Dies ist durch die Eigenschaft von DABCO als $^1\text{O}_2$ -Löcher verständlich.

Wäre bei dieser Reaktion ein 3H-1,2,4-Dioxazol entstanden, so hätte sich die Produktverteilung zugunsten des Triacetamids 51 verschieben müssen. Da dies nicht der Fall ist, kann bei Alkylsubstituierten Oxazolen die "1,2-Addition" in Gegenwart von DABCO ausgeschlossen werden.

II.4.2. 4,5-Dimethyloxazol 52

Durch Photooxygenierung von 4,5-Dimethyloxazol 52 in Freon 11 und CDCl_3 (3:1) und in Gegenwart von TPP bei -78°C kann das Endoperoxid 53 quantitativ dargestellt werden. (Tab.6, Abb.7 und 8)

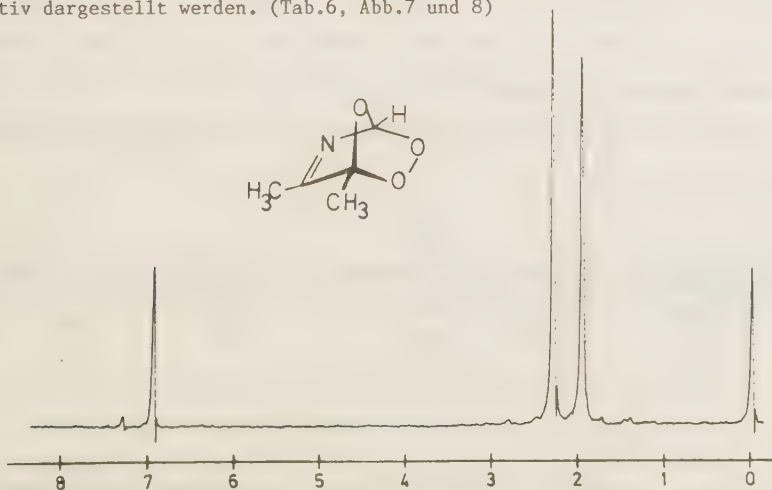


Abb.7: ^1H -NMR-Spektrum von 53 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ bei -70°C

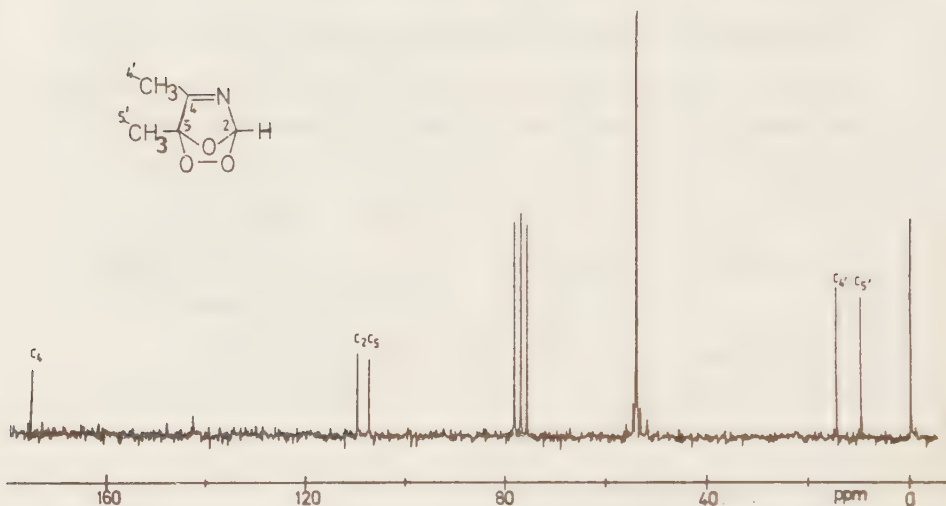
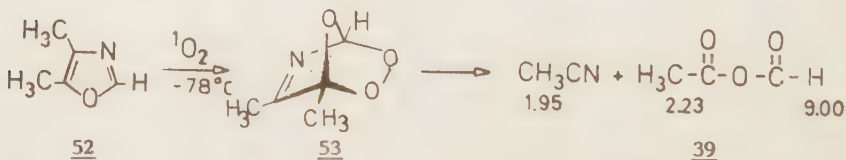


Abb.8: ^{13}C -NMR-Spektrum von 53 in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei -61°C

53 bleibt in Lösung bis $+10^\circ\text{C}$ stabil und zerfällt bei einer Proben-temperatur von $+20^\circ\text{C}$ unter Auftreten neuer Signale bei 1.95, 2.23 und 9.00 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Als Endprodukte konnten Acetonitril und das gemischte Anhydrid Formylacetat 39 nachgewiesen werden. Das entstehende Produktverhältnis beträgt 1:1.



Wie bei Verbindung 47 kann auch hier der "Triamid-Weg" zu N,N-Diacetylformamid 56 nicht beobachtet werden.

II.4.3. 2,4-Dimethyloxazol 54

Belichtet man 2,4-Dimethyloxazol 54 bei -78°C in einer 1:3 Mischung aus $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ und TPP als Sensibilisator unter Durchleiten von gasförmigen Sauerstoff, so erhält man quantitativ das Ozonid 55. (Tab.6, Abb.9 und 10)

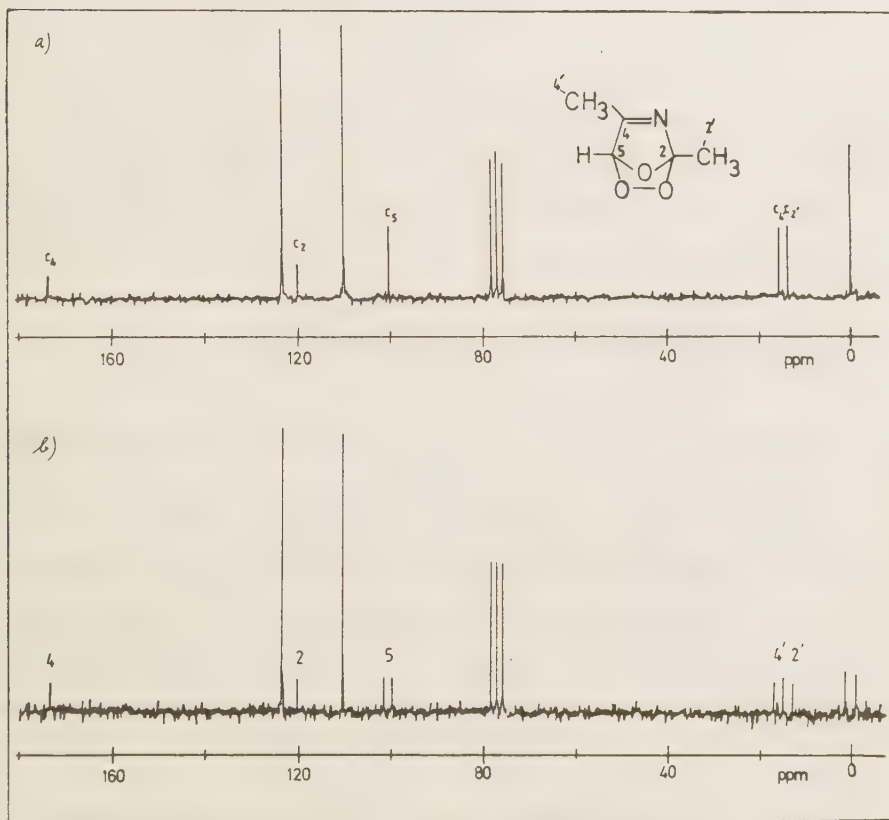


Abb.9: ^{13}C -NMR-Spektrum von 55 in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -59°C

a) ^1H -Rauschenkoppelt

b) Teilentkoppelt

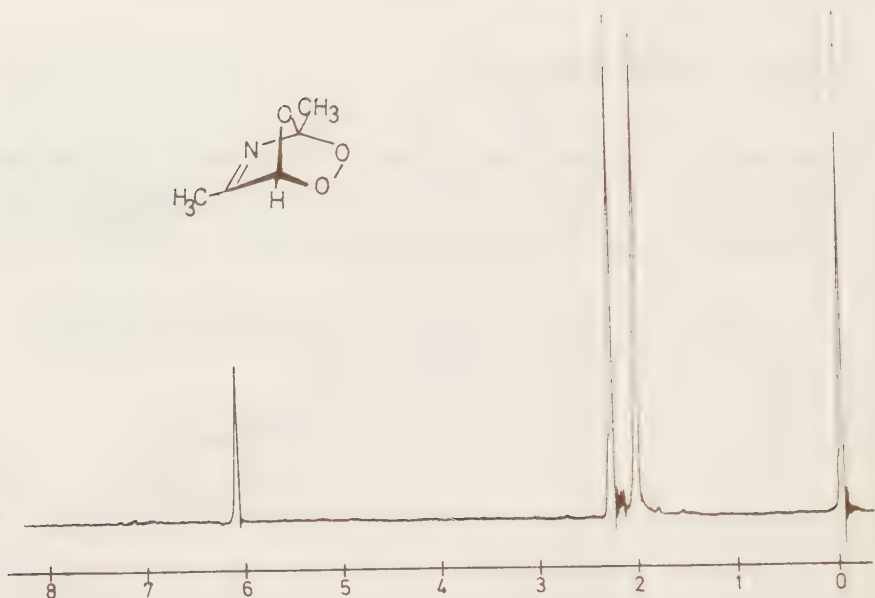
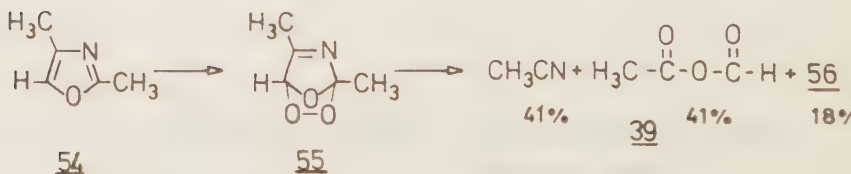


Abb.10: ^1H -NMR-Spektrum von 55 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_13$ bei -70°C

Durch Destillation bei $-20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr kann 55 als farbloser Festkörper isoliert werden. Bei -10°C wird 55 flüssig und zersetzt sich bei Temperaturen über 0°C unter starker Erwärmung. Eine kontinuierlich durchgeführte ^1H -NMR-Tieftemperaturmessung ergab, daß das Ozonid 55 auch in Lösung nur bis -10°C stabil ist. Bei einer Probentemperatur von 0°C zerfällt 55 in Acetonitril, Formylacetat 39 und N,N-diacetylformamid 56. Die Umlagerung von 55 ist bei dieser Temperatur innerhalb von vierzig Minuten abgeschlossen.



Das in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ durch ^1H -NMR-spektroskopische Messungen ermittelte Produktverhältnis beträgt:

$$\text{Amid} : \text{Anhydrid} : \text{Nitril} = 1 : 2.3 : 2.3$$

II.4.4. 2,5-Dimethyloxazol 57

Die Photooxygenierung von 2,5-Dimethyloxazol 57 wird analog den Umsetzungen von 52 und 54 bei -78°C in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ durchgeführt. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bei -60°C zeigt, daß sich auch hier nur ein Primärprodukt, das Ozonid 58 bildet. (Tab.6, Abb.11 und 12)

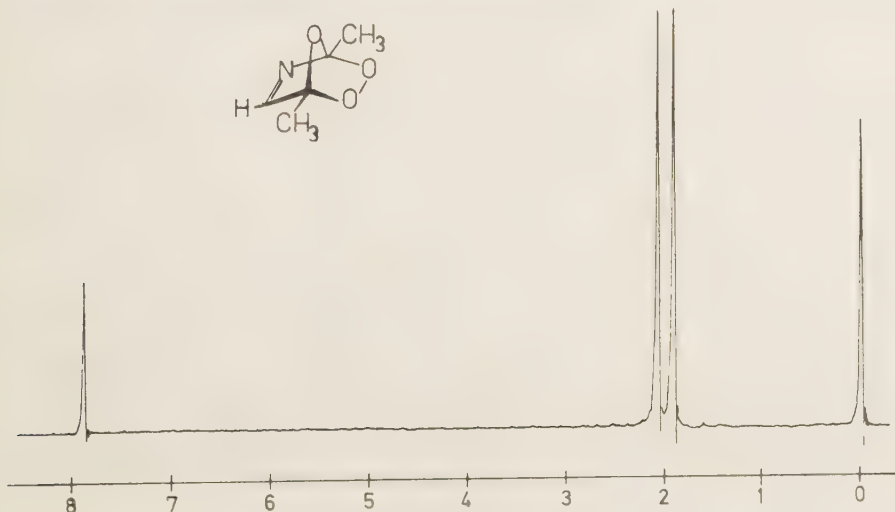
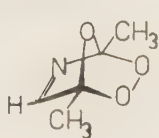


Abb.11: ^1H -NMR-Spektrum von 58 in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -60°C

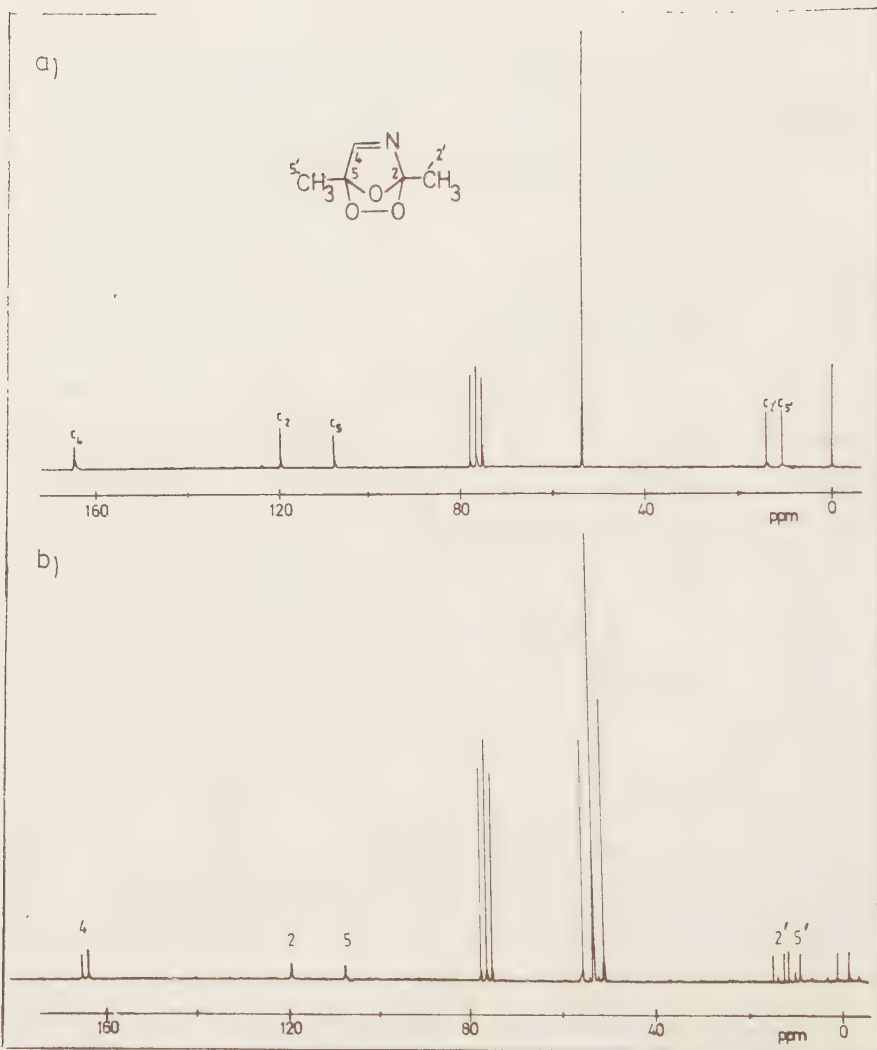


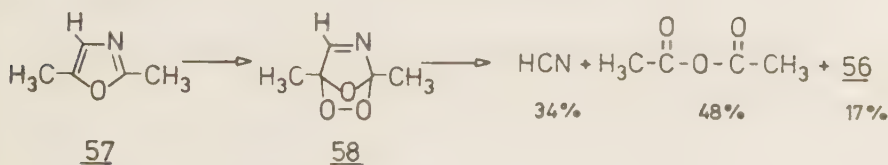
Abb.12: ^{13}C -NMR-Spektrum von **58** in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei -60°C

a) ^1H -Rauschenkoppelt

b) Teilentkoppelt

58 kann bei -30°C in Substanz isoliert werden. Dazu wurde 57 in Acetonitril und Rose-Bengal als Sensibilisator bei -50°C bis zur vollständigen Sauerstoffaufnahme belichtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei $-40^{\circ}\text{C} / 10^{-4}$ Torr entfernt, der mit Farbstoff verunreinigte Rückstand in $\text{CCl}_4/\text{CFC}_3$ aufgenommen und bei -40°C über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Nach dem Entfernen der Elutionsmittel bei $-30^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr blieb eine farblose Flüssigkeit (58) zurück, die sich unter starker Erwärmung bei -10°C zersetzte. 58 ist also, wie auch die anderen Oxazolendoperoxide, nicht stabil genug, um vollständig (C,H,N-Analyse, Molekulargewichtsanalyse) charakterisiert zu werden.

Das Endoperoxid bleibt in Lösung bis -10°C stabil und zerfällt bei 0°C in Acetanhydrid, Blausäure und N,N-Diacetylformamid 56.



Kontinuierlich durchgeführte ^1H -NMR-spektroskopische Messungen von 58 ergeben, daß bei einer Probertemperatur von $+10^{\circ}\text{C}$ nach 15 Minuten noch 13% 58 neben 65% Acetanhydrid/HCN und 20% 56 vorliegen. Nach zehn Stunden bei $+20^{\circ}\text{C}$ ist die Umlagerung vollständig und das aus dem ^1H -NMR-Spektrum ermittelte Produktverhältnis beträgt in CDCl_3 :

Blausäure : Anhydrid : Amid = 2 : 2.8 : 1

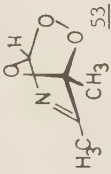
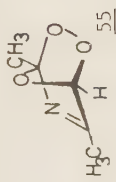
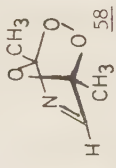
Das Vorliegen von Blausäure wurde durch einen Cyanidnachweis (s.exp.

Teil) bestätigt. Weiterhin kann das im ^1H -NMR-Spektrum auftretende Signal bei 4.67 ppm nach Lit. 92 dem Proton der Blausäure zugeordnet werden. Verschiedene Belichtungsansätze ergaben variable Anteile an HCN (30 - 35%). Die rechnerisch zu geringen Mengen sind auf Verluste im Gaskreislauf zurückzuführen.

In Tabelle 6 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ozonide 53, 55 und 58 zusammengestellt.

Aufgrund des unterschiedlichen Substituentenmusters der einzelnen Verbindungen ist hier eine genaue Zuordnung der Methylgruppen und Protonen im ^1H -NMR- bzw. der Ring-C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum möglich.

Das C-Atom-4 und die in 4-Stellung sitzenden Substituenten erfahren einen starken Tieffeldshift (Effekt der -C-N-Doppelbindung). Die in 2-Stellung sitzenden Substituenten sowie das Brückenkopf-C-Atom 2 werden stärker entschirmt (N-Effekt) als die in Position 5 befindlichen Gruppen und erscheinen somit bei tieferem Feld.

			
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3):$ (-70°C)	$\delta = 1.97(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3-5)$ $2.31(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3-4)$ $6.91(\text{s}, 1\text{H}, \text{H}-2)$	$\delta = 2.05(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3-2)$ $2.31(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3-4)$ $6.16(\text{s}, 1\text{H}, \text{H}-5)$	$\delta = 1.92(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3-5)$ $2.10(\text{s}, 3\text{H}, \text{CH}_3-2)$ $7.85(\text{s}, 1\text{H}, \text{H}-4)$
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3):$ (-60°C)	$\delta = 9.68(\text{q}, \text{CH}_3-5)^*$ $14.42(\text{q}, \text{CH}_3-4)$ $107.92(\text{s}, \text{C}-5)$ $110.23(\text{d}, \text{C}-2)$ $176.30(\text{s}, \text{C}-4)$	$\delta = 13.66(\text{q}, \text{CH}_3-2)$ $15.40(\text{q}, \text{CH}_3-4)$ $100.58(\text{d}, \text{C}-5)$ $120.40(\text{s}, \text{C}-2)$ $174.10(\text{s}, \text{C}-4)$	$\delta = 10.57(\text{q}, \text{CH}_3-5)^*$ $13.94(\text{q}, \text{CH}_3-2)$ $108.24(\text{s}, \text{C}-5)$ $120.12(\text{s}, \text{C}-2)$ $165.49(\text{d}, \text{C}-4)$

Tab. 6: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ozonide 53, 55 und 58

* in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

II.4.5. 4-Methyloxazol 59

Die Belichtung einer 0.2 molaren Lösung von 4-Methyloxazol (59) in einer Mischung aus 5 ml CDCl_3 und 15 ml Freon 11 in Gegenwart von Tetraphenylporphin und Sauerstoff bei -78°C ergibt wiederum quantitativ ein Primärprodukt, das Ozonid 60. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung wurden bei tiefen Temperaturen aufgenommen. (Abb. 13 und 14)

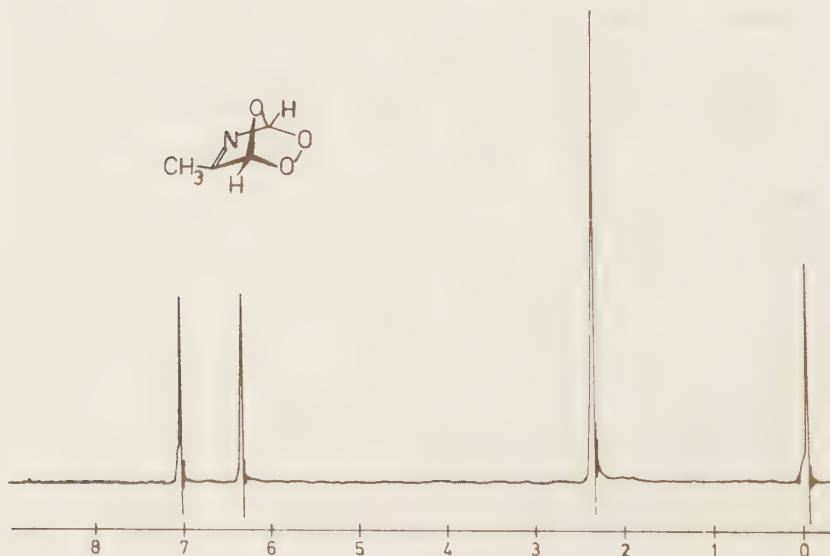


Abb.13: ^1H -NMR-Spektrum von 59 in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ bei -70°C

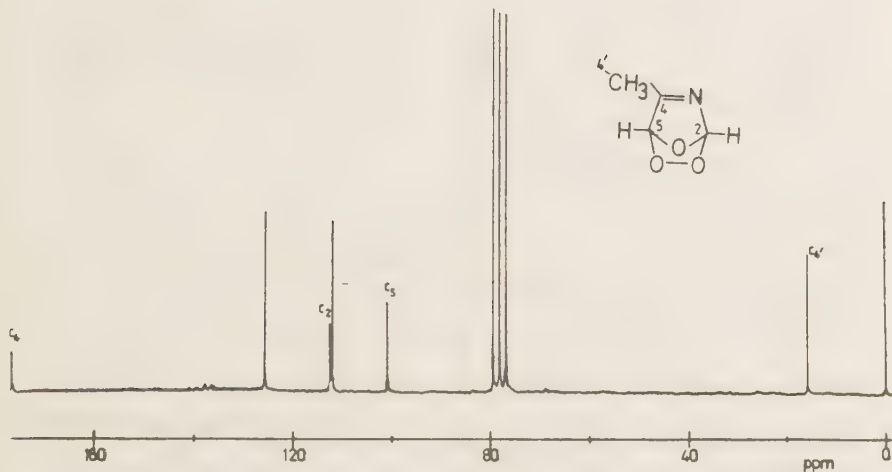
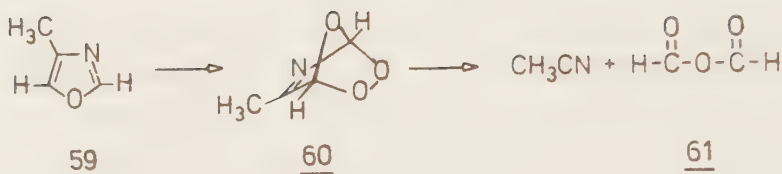


Abb.14: ^{13}C -NMR-Spektrum von 60 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3$ bei -50°C

Im Gegensatz zum Edukt 59, bei dem Kopplungen von $J_{\text{Me},5} = 1.25 \text{ Hz}$ und $J_{2,5} = 1 \text{ Hz}$ gemessen wurden (siehe auch Lit.93), können im ^1H -NMR-Spektrum des Ozonids 60 keine Kopplungen beobachtet werden.

60 kann durch Destillation im Hochvakuum ($-30^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$) als gelbe Flüssigkeit isoliert werden, die bei Temperaturen über -10°C verpufft. Daher ist auch hier eine weitere Charakterisierung von Verbindung 60 nicht möglich. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß das Endoperoxid 60 in Lösung bis -20°C stabil ist. Bei einer Probentemperatur von -10°C beginnt der Zerfall unter Auftreten neuer Signale bei 1.97 und 8.65 ppm. Die Umlagerung ist bei dieser Temperatur nach einer Stunde 20 Minuten abgeschlossen. Die im 1:1 Verhältnis entstandenen Endprodukte konnten als Acetonitril und Ameisensäureanhydrid (61) nachgewiesen werden.

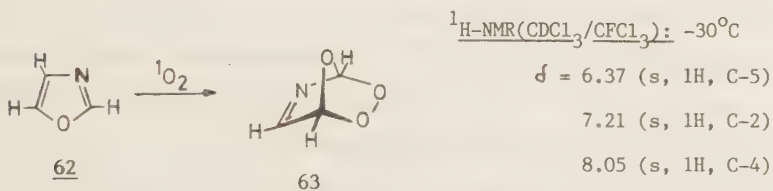


Da die Destillation der Endprodukte nur zu weiteren Zersetzungsprodukten führte, wurde auf eine Isolierung des reinen Anhydrids 61 verzichtet. Der Nachweis dieser bei Raumtemperatur nur kurzlebigen Spezies erfolgte somit spektroskopisch. So beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum neben den Signalen von Acetonitril ein Singulett bei $\delta = 155.59$ ppm, das bei Teil-entkopplung ein Dublett ergibt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 8.65 ppm. Diese Daten stimmen gut mit denen der Literatur⁹⁴⁾ überein. Das Vorliegen des Anhydrids 61 wurde weiterhin durch die im ¹H-NMR-Spektrum beobachtbare Umwandlung in Ameisensäure bestätigt.

II.5. Oxazol 62

Das Oxazol 62 zeigt gegenüber den Alkyl- bzw. Arylsubstituierten Vertretern eine stark herabgesetzte Reaktionsfreudigkeit. So erhält man bei der Photooxygenierung einer 0.2 molaren Lösung von 62 in CDCl₃/CFCl₃ und TPP bei -78°C nach einer Belichtungsdauer von acht Stunden nur 17% Umsatz.

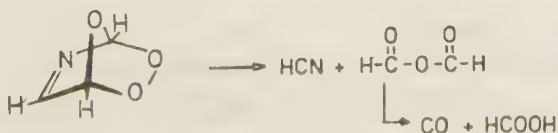
Die Belichtung bei -30°C ergab nach 9 Stunden 20% Umsatz. Die ^1H -NMR-Tief-temperaturspektren zeigen neben den Signalen des Eduktes 62 drei weitere Signale, die dem Ozonid 63 zugeordnet werden können.



Auch hier können keine Kopplungskonstanten gemessen werden. Das Ozonid 63 zerfällt bei -15°C unter Auftreten neuer Signale bei 8.62 ppm (Ameisensäureanhydrid) und 3.87 ppm (HCN).

Bei der Photooxygenierung von 62 bei $+13^{\circ}\text{C}$ in CDCl_3 und in Gegenwart von TPP kann keine Sauerstoffaufnahme registriert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum ist jedoch neben geringen Mengen Edukt (80% Umsatz) wieder das Signal des Anhydrids 61 bei 8.86 ppm zu beobachten. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und Überprüfung des Rückstandes erhält man im ^1H -NMR-Spektrum folgende Signale: 7.86 und 10.3 ppm (HCOOH) und 8.70 ppm (61). Es konnten 20% Ameisensäure isoliert werden.

Der Grund, daß keine Sauerstoffaufnahme registriert werden kann, liegt wahrscheinlich in der Freisetzung von Kohlenmonoxid in den Gaskreislauf.

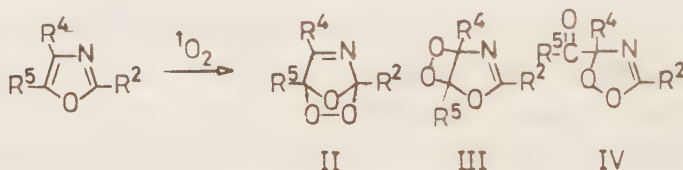


II.6. Zur Konstitution der Primärprodukte

II.6.1. Spektrendiskussion

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, bildet sich bei der Photooxygenierung von Alkyl- und Arylsubstituierten Oxazolen, bei Temperaturen unter -30°C und nach Aufnahme eines Moläquivalentes Sauerstoff jeweils quantitativ nur ein Primärprodukt.

Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten wird deutlich, daß es sich hierbei in allen Fällen nur um das Endoperoxid II handeln kann.

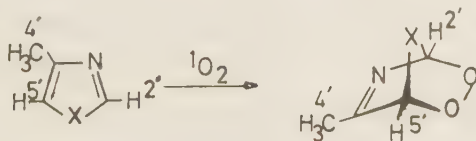


Die Konstitutionsbestimmung erfolgt einmal durch die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 38, 43, 47 und 58. Diese Ozonide sind nur in der 4-Stellung unsubstituiert und weisen im Off-Resonanz-Spektrum ein Dublett bei 164 bzw. 165 ppm auf, das aufgrund der aus der Literatur⁹⁵⁾ bekannten chemischen Verschiebungen von C-N-Doppelbindungen dem C-Atom 4 der Struktur II zugeordnet werden kann. Gleichzeitig kann durch diese Zuordnung die Bildung von Struktur III ausgeschlossen werden. Hier sollte das bei 164 bzw. 165 ppm auftretende Signal dem C-Atom 2 des Dioxetans III entsprechend ein Singulett ergeben. Außerdem wäre für das C-Atom 4, im Vergleich zur Ausgangsverbindung, ein zum Hochfeld verschobenes Dublett zu erwarten. So beobachtet man z.B. bei aus Dihydrofuranen gebildeten Dioxetanen eine Hochfeldverschiebung zwischen 2 und 10 ppm.⁹⁶⁾

Die Konstitution eines Sekundärozonids wird weiterhin durch das ^{13}C -NMR-Spektrum des 4-Methyloxazol-endoperoxids 60 bestätigt. Hier tritt im Teil-entkoppelten Spektrum das C-Atom 4 bei 175 ppm als Singulett auf. Die den C-Atom 5 und C-Atom 2 zugeordneten Signale bei 111.2 ppm und 99.7 ppm erscheinen erwartungsgemäß als Dubletts. Ebenso unterstützt das ^{13}C -NMR-Spektrum des 5-Phenyloxazol-endoperoxids (47) Struktur II durch die bei 165.3 (C-4) und 112.0 (C-2) ppm auftretenden Dubletts.

Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektren kann auch die Bildung des Dioxazols IV ausgeschlossen werden. In keinem der gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren wird die für ein Carbonyl-C-Atom (C-5) typische Verschiebung zwischen 180 und 200 ppm beobachtet. Dagegen tritt dieses Signal (C-5) konstant um ca 70 bis 90 ppm hochfeldverschoben auf. Auch beinhalten die Spektren keine Absorption, die dem C-Atom 2 des Dioxazols IV zugeordnet werden könnte, wobei hier die gleichen Argumente gelten wie für das C-Atom 2 des Dioxetans III.

Der Strukturvorschlag II wird zusätzlich durch die Analogie zwischen den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren des 4-Methyl-N-methylimidazol-endoperoxids (64)⁶⁵ und des 4-Methyl-endoperoxids 60 unterstützt.



^1H -NMR(CDCl_3)

-30°C

X = NMe	CH_3 :	2.16 ppm	2.22 ppm	$\Delta\delta = + 0.06$
	H-5' :	6.57 ppm	5.32 ppm	$\Delta\delta = - 1.25$
	H-2' :	7.30 ppm	<u>64</u> 6.11 ppm	$\Delta\delta = - 1.19$
X = O	CH_3 :	2.16 ppm	2.30 ppm	$\Delta\delta = + 0.14$
	H-5' :	7.36 ppm	6.17 ppm	$\Delta\delta = - 1.19$
	H-2' :	7.77 ppm	<u>60</u> 6.90 ppm	$\Delta\delta = - 0.87$

59

X = NMe (-78°C)	X = O (-50°C)
$\delta = 16.7$ (q, C ₄ -*CH ₃)	$\delta = 15.7$ (q, C ₄ -*CH ₃)
31.5 (q, N-*CH ₃)	
94.1 (d, *C-5)	99.7 (d, *C-5)
105.9 (d, *C-2)	111.2 (d, *C-2)
175.4 (s, *C=N)	175.4 (s, *C=N)

¹³C-NMR-Daten von 64 nach Lit.65 und von 60

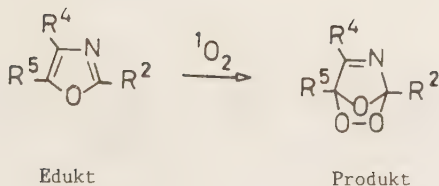
In den Tabellen 7 und 8 sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der von mir untersuchten Oxazole und ihrer Endoperoxide zusammengestellt. Es können folgende Aussagen getroffen werden:

- a) Aufgrund des magnetischen Anisotropieeffektes der C-N-Doppelbindungen sollten Substituenten in der 4-Stellung stärker zu tiefem Feld verschoben werden als die Brückenkopfsubstituenten. Da weiterhin die in 2-Stellung befindlichen Substituenten wegen des Stickstoffatoms stärker entschirmt werden als die in 5-Stellung, erfolgt die Zuordnung

$$R^5 < R^2 < R^4 \longrightarrow \delta \text{ (ppm)}$$

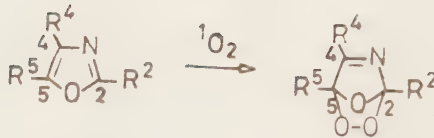
So liegen in den ¹³C-NMR-Spektren der Endoperoxide die chemischen Verschiebungen für die C-5-Atome im Bereich zwischen 99 und 111 ppm; die der C-2-Atome zwischen 110 und 123 ppm und die der C-4-Atome zwischen 164 und 176 ppm.

- b) Vergleicht man die ¹H-NMR-Spektren der Edukte mit ihren Endoperoxiden, so beobachtet man für Protonen und Methylgruppen am C-4-Atom eine Tieffeldverschiebung. Erwartungsgemäß erleiden die Ring-Protonen eine stärkere Verschiebung (um 0.7 bis 1.3 ppm) als die Methylgruppen (um 0.2 bis 0.3 ppm). Die in C-2- und C-5-Stellung sitzenden Substi-



Verb. E	R ²	R ⁴	R ⁵	¹ H-NMR (δ ppm)					
				R ²		R ⁴		R ⁵	
				E	P	E	P	E	P
<u>62</u>	H	H	H	7.88 -0.67	7.21	7.07 +0.98	8.05	7.62 -0.92	6.37
<u>59</u>	H	Me	H	7.77 -0.74	7.03	2.16 +0.23	2.39	7.36 -1.01	6.35
<u>46</u>	H	H	Ph	7.86 -0.72	7.12	7.55 +0.76	8.31	—	—
<u>52</u>	H	Me	Me	7.63 -0.72	6.91	2.01 +0.30	2.31	2.16 -0.19	1.97
<u>57</u>	Me	H	Me	2.33 -0.23	2.10	6.51 +1.34	7.85	2.22 -0.30	1.92
<u>54</u>	Me	Me	H	2.22 -0.17	2.05	2.06 +0.25	2.31	7.14 -0.98	6.16
<u>49</u>	Me	Me	Me	2.27 -0.27	2.00	1.96 +0.27	2.23	2.14 -0.27	1.87
<u>25</u>	Me	Ph	Ph	2.47 -0.26	2.21	—	—	—	—
<u>35</u>	Me	Ph	H	2.40 -0.20	2.20	—	—	(7.5) (-0.65)	6.85
<u>37</u>	Me	H	Ph	2.48 -0.32	2.16	—	8.21	—	—
<u>31</u>	Ph	Me	H	—	—	2.10 +0.31	2.41	(7.3) (-0.43)	6.37
<u>42</u>	Ph	H	Ph	—	8.33	—	—	—	—

Tab.7: ¹H-NMR-Daten der Oxazole 31 bis 62 und der Oxazol-endoperoxide 32



Edukt

Produkt

Verb.	R ²	R ⁴	R ⁵	¹³ C-NMR (δ ppm)					
				C-2		C-4		C-5	
				E	P	E	P	E	P
<u>59</u>	H	Me	H	151.05 -39.86	111.19	136.18 +39.24	175.42	134.66 -34.91	99.75
<u>46</u>	H	H	Ph	150.38 -38.38	112.00	121.46 +43.80	165.26	151.57 -42.63	108.88
<u>52</u>	H	Me	Me	148.68 -38.45	110.23	130.09 +46.21	176.30	143.35 -35.43	107.92
<u>57</u>	Me	H	Me	160.05 -39.23	120.12	122.67 +43.32	165.4	148.23 -39.54	108.24
<u>54</u>	Me	Me	H	161.05 -40.65	120.40	136.33 +37.76	174.10	133.99 -33.41	100.58
<u>49</u>	Me	Me	Me	157.96 -38.49	119.47	129.44 +41.06	175.50	141.88 -33.12	108.76
<u>25</u>	Me	Ph	Ph	160.08 -39.35	120.77	135.12 +38.45	173.57	145.27 -34.98	110.29
<u>35</u>	Me	Ph	H	161.65 -39.98	121.67	140.72 +31.73	172.45	133.15 -33.94	99.21
<u>37</u>	Me	H	Ph	160.92 -39.68	121.24	121.85 +42.46	164.31	151.08 -41.75	109.33
<u>31</u>	Ph	Me	H	161.26 -37.62	123.64	137.67 +37.29	174.98	134.27 -32.85	101.42
<u>42</u>	Ph	H	Ph	160.98 -39.64	121.34	123.39 +41.25	164.64	151.11 -40.04	111.07

Tab.8: ¹³C-NMR-Daten der Oxazole 31 bis 59 und der Oxazol-endoperoxide 32 bis 60.

tuenten absorbieren wegen der wegfallenden abschirmenden Wirkung der C-C- bzw. C-N- Doppelbindung bei höherem Feld. Hierbei beobachtet man bei den Substituenten in der 5-Position eine etwas stärkere Verschiebung. Z.B. Verb. 59 ($R^2 = R^5 = H$) $\Delta\delta = 0.27$ ppm; Verb. 57 ($R^2 = R^5 = Me$) $\Delta\delta = 0.07$ ppm.

- c) Der Einbau einer 2,5-Peroxybrücke in das Oxazolsystem führt zu beachtlichen Veränderungen in den chemischen Verschiebungen der Ring-C-Atome. Dieser Effekt tritt unabhängig vom Substituentenmuster (siehe Tabelle 8) in folgender Tendenz auf:

C-4-Atome erfahren eine Tieffeldverschiebung um +46 bis +31 ppm, C-5-Atome und C-2-Atome dagegen eine Hochfeldverschiebung um -39 bis -37 ppm.

Dies beweist die Konstitutionsgleichheit aller gebildeten Primärprodukte.

III. Thermisch induzierte Umlagerung und Abfangreaktionen von 2,5-Oxazol-endoperoxiden

Reisende soll man nicht
aufhalten.

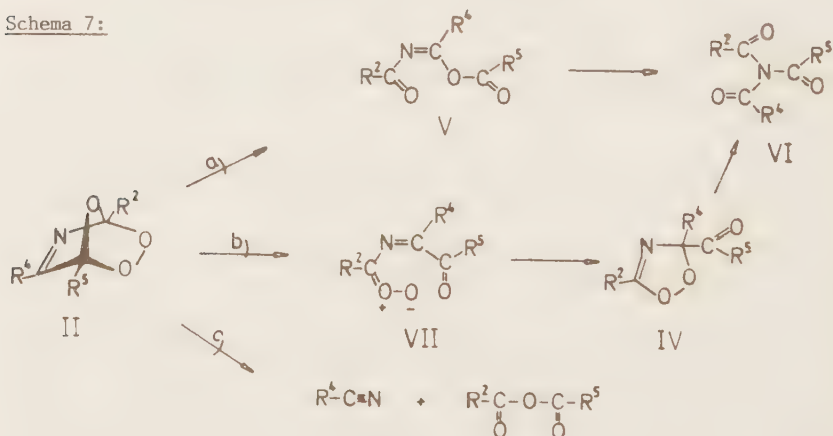
III.1. Einführung

(Volksweisheit)

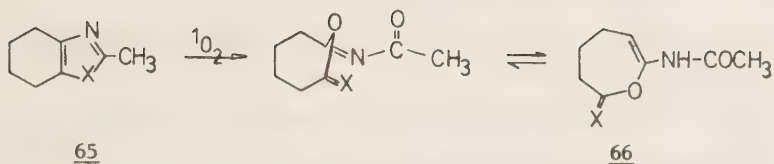
Der Mechanismus der thermisch induzierten Umlagerungsreaktion von Oxazol-endoperoxiden ist bislang noch nicht aufgeklärt.

Nach einem von Wasserman vorgeschlagenen Reaktionsweg (a), Schema 7) lagert sich das Peroxid durch Sauerstoffinsertion, entsprechend einer Baeyer-Villiger-Umlagerung, in das Iminoanhydrid V um, das seinerseits unter O-Acyl-N-acyl-Wanderung das Triamid VI bildet.⁷⁸⁾

Schema 7:



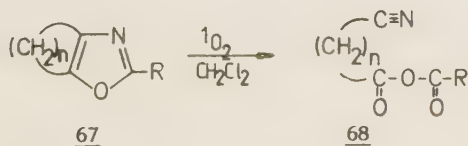
Diese Vorstellung wird durch die Ergebnisse der Photooxygenierung von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzoxazolen bzw. -thiazolen (65) gestützt, bei denen das Iminoanhydrid 66 isoliert werden konnte.^{97,98)}



$X = S, O$

Aufgrund der von Scarpati beobachteten Bildung von 3-H-1,2,4-Dioxazolen wird ein weiterer Reaktionsweg (b) Schema 7 postuliert. So könnte das Oxazolendoperoxid, das das Strukturmerkmal eines Sekundärozonids beinhaltet, eine Ringöffnung zum Carbonyloxid VII ⁹⁹⁾ erfahren, das anschließend den Ring zum Peroxid IV schließt. Dieses bildet unter 1,2-Acyl-Wanderung wiederum das Triamid VI.

Andererseits führt die Photooxygenierung von Oxazolen nicht immer ausschließlich zu den entsprechenden Triamiden als Endprodukte. ¹⁰⁰⁾ In einigen Fällen wird zusätzlich die Bildung von Säureanhydriden und Nitrilen beobachtet. ¹⁰¹⁾ So konnte bei der Photooxidation des Oxazolcycloalkans 67 nur das Nitril-carbonsäureanhydrid 68 als Endprodukt isoliert werden. ¹⁰²⁾



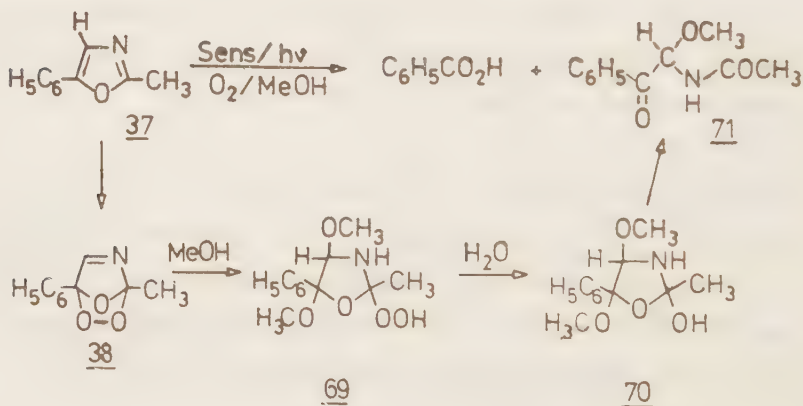
Man nimmt an, daß es sich bei dieser dritten Öffnungsmöglichkeit des Endoperoxids II(c), Schema 7) um einen Lösungsmittelleffekt handelt. Methanol

scheint Weg a), Methylenchlorid Weg c) zu begünstigen. Dies wurde allerdings nur an einem Beispiel nachgewiesen.¹⁰²⁾

Zur Übersicht sind in Schema 7 alle Reaktionsmöglichkeiten des Endoperoxids zusammengefaßt.

Bezüglich der Reaktionen von Methanol mit Oxazol-endoperoxiden führt die Literaturübersicht zu widersprüchlichen Aussagen. So erhielt Wasserman⁷⁸⁾ bei der Photooxygenierung von 2-Methyl-5-phenyloxazol (37) in Methanol 83% Benzoesäure und 10% α -Acetamido- α -methoxyacetophenon (71). Er schlug hierzu den in Schema 8 aufgezeichneten Mechanismus vor.

Schema 8:

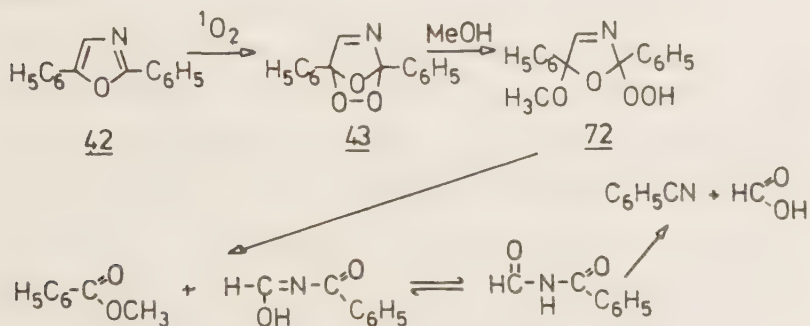


Reaktionsvorschlag der Umsetzung von 37 mit 1O_2 in Methanol nach H.H. Wasserman. (Lit.: 78)

Andererseits konnte bei der Belichtung von 2,5-Diphenyloxazol (42) in Methanol und in Gegenwart von Sauerstoff und Methylenblau ein Methanol-

addukt mit der postulierten, aber nicht sicher nachgewiesenen Struktur 72 isoliert werden.⁷⁹⁾ Für die Bildung und den Zerfall von 72 wurde folgender Reaktionsweg vorgeschlagen:

Schema 9:



Reaktionsvorschlag für die Reaktion von 42 mit $^1\text{O}_2$ in Methanol.⁷⁹⁾

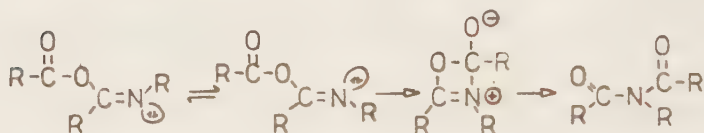
Die folgenden Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, den Ablauf der thermisch induzierten Umlagerungen von Alkyl- und arylsubstituierten Oxazolen aufzuklären, sowie die Faktoren zu bestimmen, die die Bildung der Endprodukte beeinflussen.

Durch Photooxygenierung der Oxazole in Methanol sollte festgestellt werden, ob die Oxazol-endoperoxide mit Methanol reagieren und wenn ja, welche Addukte gebildet werden.

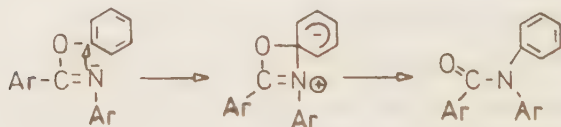
III.2. Untersuchung des Zwischenproduktes

Gemischte Anhydride von Imid- und Carbonsäuren werden als Acyl-Imidate (Isoimide, Iminoanhydride) bezeichnet. Bei den acyclischen Vertretern handelt es sich im allgemeinen um äußerst instabile Verbindungen. So gelang Curtin und Miller erst 1965 durch Einsetzen geeigneter Substituenten die Isolierung und nähere Untersuchung arylsubstituierter Iminoanhydride.¹⁰³⁾ Die O-acyl-N-acyl-Wanderung, auch Mumm-Umlagerung¹⁰⁴⁾ genannt, verläuft wahrscheinlich, analog der Chapman Umlagerung¹⁰⁵⁾, über einen viergliedrigen dipolaren Übergangszustand.

Mumm-Umlagerung:



siehe dazu Chapman-Umlagerung:



Um die Annahme zu überprüfen, daß die Umlagerung der Oxazol-endoperoxide zu den Triamiden über die Bildung von Iminoanhydriden abläuft, wurden mit allen in Kapitel II besprochenen Ozoniden 26 bis 63 kontinuierliche

^1H -NMR-Tiefstemperaturmessungen durchgeführt. In drei Fällen kann das Auftreten einer instabilen Zwischenverbindung beobachtet werden. In Abb. 15 ist die Umlagerung des 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol-endoperoxids 26 in CDCl_3 bei $+30^\circ\text{C}$ aufgezeichnet.

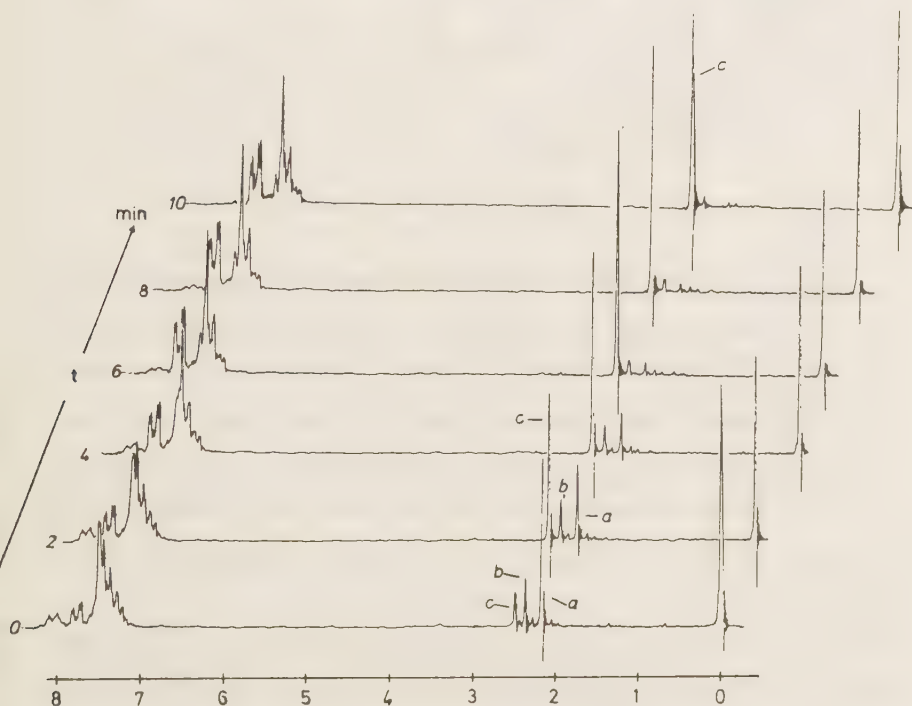
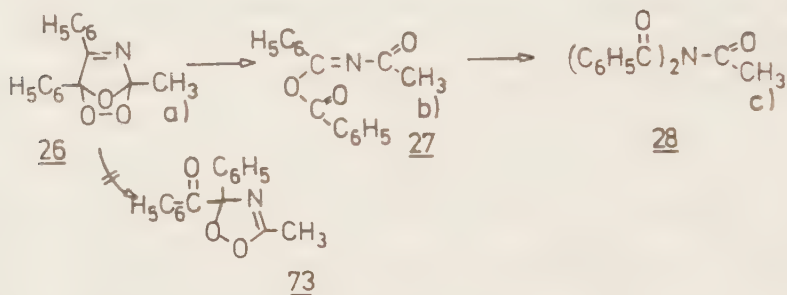


Abb.15: ^1H -NMR-Spektren von 26 in CDCl_3 bei $+30^\circ\text{C}$

Aus dem Spektrum ist zu ersehen, daß bei dieser Temperatur neben dem Methylsignal des Ozonids 26 (Signal a, 2.16 ppm) neue Signale bei 2.33 ppm (Signal b) und 2.47 ppm (Signal c) auftreten. Da das Signal c) eindeutig der Methylgruppe von N-acetyl-dibenzamid 28 zugeordnet werden

kann, liegt die Vermutung nahe, daß Signal b) der Methylgruppe des von Wasserman postulierten Iminoanhydrids 27 entspricht.



Signal b) liegt mit seiner chemischen Verschiebung von 2.33 ppm im Bereich der Acetyl-Methylgruppe. Die Möglichkeit, daß die Umlagerung zum Triamid 28 über ein instabiles Dioxazol 73 abläuft, kann in diesem Fall ausgeschlossen werden. Nach Literatur 106 würde das entsprechende Methylsignal bei 2.15 ppm auftreten. Die Umlagerung von 26 zu 28 bei +30°C erfolgt sehr rasch. So liegen bereits nach vier Minuten neben 76% des Endproduktes 28 nur noch 13% 26 und 11% 27 vor. Nach zehn Minuten liegt quantitativ Verbindung 28 vor.

Wesentlich längerlebig erweist sich die Zwischenstufe bei der Umwandlung des 2-Phenyl-4-methyloxazol-ozonids 32. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei 32 um das instabilste Ozonid in der Reihe der von mir untersuchten Oxazol-endoperoxide. Aus Abb. 16 ist zu ersehen, daß 32 bereits bei -30°C unter Auftreten neuer Signale bei 1.73 (Signal a) und 9.51 (Signal b) zerfällt.

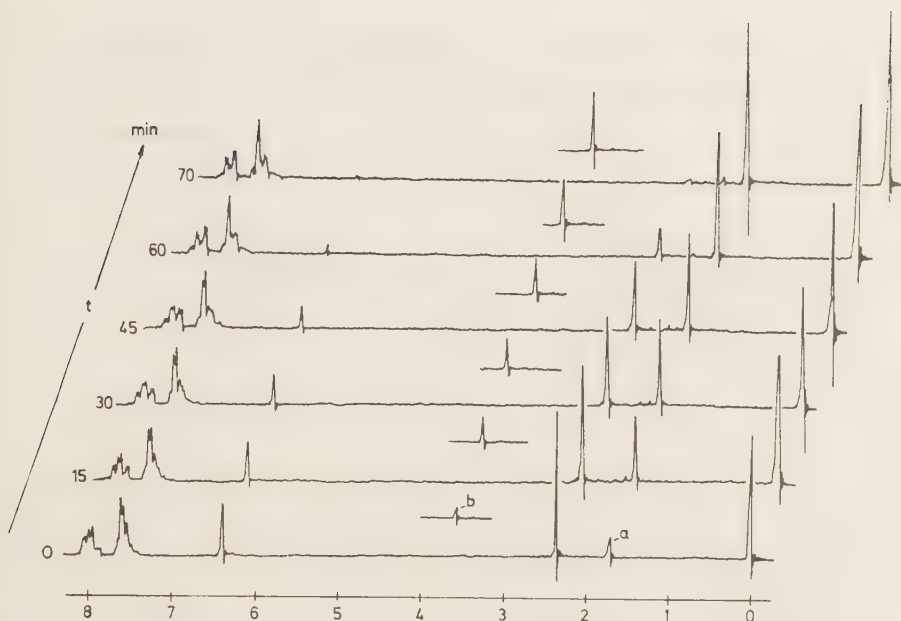
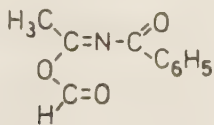
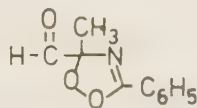


Abb.16: ^1H -NMR-Spektren von 32 $\rightarrow$ 33 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ (1 : 3) bei -30°C .

Die Zerfallsreaktion ist bei dieser Temperatur nach 70 Minuten abgeschlossen. Bei der hier abgebildeten Verbindung kann es sich sowohl um das Iminoanhydrid 33 als auch um das Dioxazol 74 handeln.



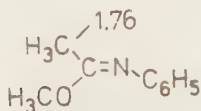
33



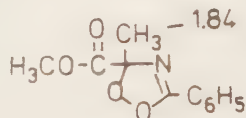
74

Das Protonensignal bei 9.51 ppm weist auf das Vorliegen einer Aldehydgruppe hin. Mit $\delta = 1.73$ ppm erfährt die Methylgruppe von 33 oder 74 gegenüber dem Ozonid 32 (2.41 ppm) eine Hochfeldverschiebung um 0.63 ppm,

was auf eine Abschwächung des magnetischen Anisotropieeffektes durch die C-N-Doppelbindung zurückzuführen ist. Die chemische Verschiebung der Methylgruppe spricht, durch den Vergleich mit Verbindung 75, für das Vorliegen eines Imidates (δ -Wert von 1.76 ppm).¹⁰⁷



75



76

Allerdings kann die Bildung eines Dioxazols nicht vollkommen ausgeschlossen werden, da auch hier ähnliche δ -Werte beobachtet werden. (76: $\delta = 1.84$ ppm).¹⁰⁶

Das Zwischenprodukt (33 oder 74) läßt sich in Lösung bis -10°C ohne Zersetzung spektroskopieren. Bei einer Proben temperatur von 0°C treten neue Signale bei 2.25 und 9.23 ppm auf (Abb. 17), die dem Triamid 34 zugeordnet werden können. (s. Kapitel II.2.2). Diese Umlagerung ist nach 90 Minuten abgeschlossen. (s. Abb. 17)

Ein weiteres Beispiel für das Auftreten einer Zwischenverbindung kann beim Zerfall des 2,5-Diphenyloxazol-endoperoxids 43 beobachtet werden. Bei einer Proben temperatur von -10°C treten im ^1H -NMR-Spektrum, neben dem Protonensignal des zerfallenden Ozonids 43 bei 8.33 ppm, neue Protonensignale bei 6.95 und 8.90 ppm auf. Die Absorption bei 8.90 ppm kann dem Aldehydproton des Triamids 44 zugeordnet werden, während das Signal bei 6.95 ppm wiederum für das Vorliegen eines Acyl-Imidates (77) (Vergleich 78 mit $\delta = 6.90$ ppm, Lit.: 108) spricht. Das dem Dioxazol entspre-

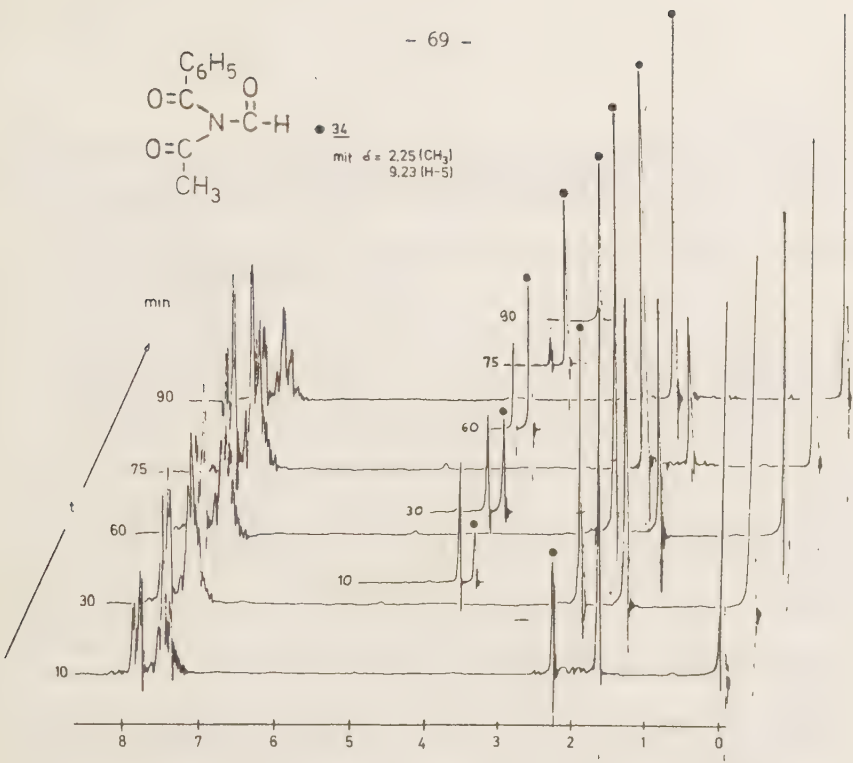
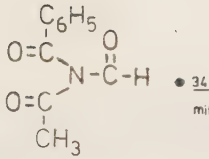
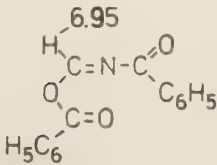
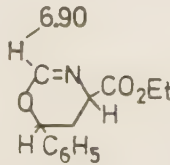


Abb.17: ^1H -NMR-Spektren von 33 $\rightarrow$ 34 in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ (1:3) bei 0°C .

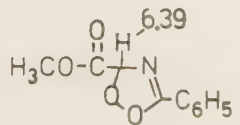
chende Protonensignal tritt nach Literatur 109 (Verbindung 79) mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.39$ ppm auf.



77



78



79

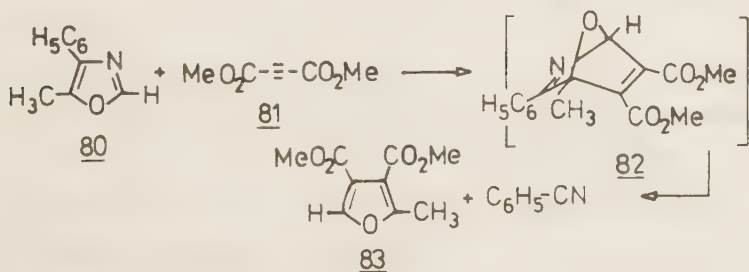
Auch hier führt die Erwärmung auf Raumtemperatur zur vollständigen Umwandlung in das Triamid 44. Obwohl die Bildung eines Dioxazols aufgrund der doch sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von Dioxazolen und Imidaten im Protonenresonanzspektrum nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann, deuten die hier erhaltenen Resultate darauf hin, daß Umlagerungen von Oxazol-endoperoxiden, die ausschließlich zu den entsprechenden Triamiden führen, über die bei Raumtemperatur instabilen Iminoanhydride ablaufen. Führt dagegen der Zerfall der Ozonide neben den Triamiden auch zu anderen Produkten, ist keine Zwischenstufe zu beobachten. Dies liegt möglicherweise auch daran, daß die restlichen von mir untersuchten Ozonide zu stabil (Zerfall $\geq 0^{\circ}\text{C}$), die Iminoanhydride bei diesen Temperaturen jedoch zu kurzlebig sind, um ^1H -NMR-spektroskopisch erfaßt werden zu können.

Weiterhin kann in einigen Fällen überhaupt keine Triamidbildung beobachtet werden. Dieses Phänomen wird im folgenden Kapitel besprochen.

III.3. Mechanistische Aspekte der Produktbildung

III.3.1. Substituenteneffekte

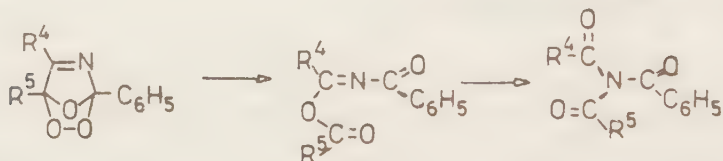
Wie bereits erwähnt (Kapitel III.1.), kann der thermische Zerfall der Oxazol-endoperoxide nicht nur zur Bildung von Triamiden, sondern auch zu Anhydriden und Nitrilen führen. Während bei der Umlagerung zum Triamid das Iminoanhydrid als kurzlebige Zwischenstufe durchlaufen wird, läßt sich die Bildung der Anhydride und Nitrile durch einen "Retro-Diels-Alder-Prozeß" erklären. Analoge Prozesse werden auch bei 2,5-unsubstituierten Furan-endoperoxiden¹¹⁰⁾ sowie bei der Umsetzung von Oxazolen mit Alkinen beobachtet.¹¹¹⁾ So führt die Umsetzung von 5-Methyl-4-phenyloxazol (80) mit Acetylendicarbonsäuremethylester (81) unter Bildung des [4+2] - Adduktes 82 und anschließender Eliminierung von Benzonitril zum Furan 83.¹¹²⁾



Es stellte sich nun die Frage, durch welche Faktoren der Zerfallsprozeß der Oxazol-endoperoxide beeinflußt wird.

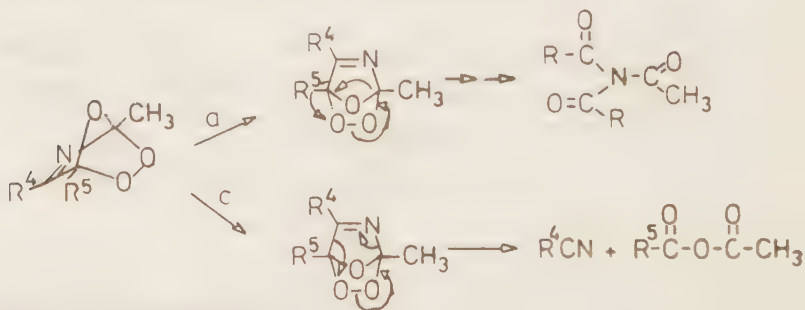
Bei den von mir untersuchten Oxazol-endoperoxiden übt der in 2-Stellung sitzende Substituent einen dirigierenden Einfluß auf die Produktbildung aus.

So führt der Zerfall von Oxazol-ozoniden, die in der 2-Stellung eine Phenylgruppe tragen, ausschließlich zur Bildung der entsprechenden Triamide.



R ⁴	R ⁵	Verb.
CH ₃	H	<u>32</u>
H	Ph	<u>43</u>

Dagegen können bei Oxazolendoperoxidvertretern, die in 2-Stellung eine Methylgruppe tragen, sowohl die Triamide als auch die Anhydride und Nitrile isoliert werden. Somit liegt hier eine Konkurrenz zwischen den beiden möglichen Zerfallsreaktionen (Weg a) und Weg c) vor.



R ⁴	R ⁵	Verb.	Weg a/c
Ph	H	<u>36</u>	2.13
H	Ph	<u>38</u>	1.27
CH ₃	CH ₃	<u>50</u>	1.10
CH ₃	H	<u>55</u>	0.23
H	CH ₃	<u>53</u>	0.21

Tabelle 9

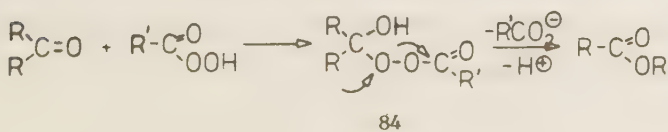
Schließlich beobachtet man bei in 2-Stellung unsubstituierten Oxazol-endo-peroxiden nur die Bildung der entsprechenden Anhydride und Nitrile.



R^4	R^5	Verb.
H	Ph	<u>47</u>
CH_3	CH_3	<u>53</u>
CH_3	H	<u>60</u>
H	H	<u>63</u>

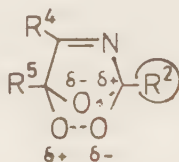
Eine Ausnahme stellt jedoch der Zerfall des 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol-onzonids 26 dar. Hier kann als Endprodukt nur Triamid 28 isoliert werden. Offenbar wirken die beiden in 4- und 5-Stellung sitzenden Phenylgruppen begünstigend auf Weg a).

Durch welche Faktoren kommt nun der dirigierende Einfluß der C-2-Substituenten zustande? Betrachten wir zunächst den Ablauf der klassischen Baeyer-Villiger-Umlagerung. Die Anlagerung einer Peroxysäure an eine Carbonylverbindung führt zu Addukt 84. Die anschließende Trennung der -O-O-Bindung erfolgt heterolytisch.



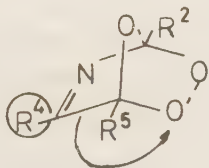
Gleichzeitig mit der Trennung der O-O-Bindung tritt eine Wanderung der einen Gruppe R vom Carbonyl-C-Atom zum O-Atom ein. Die Reaktion wird durch elektronenziehende Substituenten in der Abgangsgruppe sowie durch elektronenliefernde Substituenten in der wandernden Gruppe R (Vinyl > Aryl > H > Methyl) beschleunigt.

Analog zu der Baeyer-Villiger- Umlagerung nimmt man im Falle der Oxazol-endoperoxide an⁸³⁾, daß die thermisch induzierte Umlagerung über die heterolytische Spaltung der O-O-Einfachbindung abläuft. Hierbei scheint die Abgangsgruppe (die durch Phenylgruppen sehr gut, durch Methylgruppen weniger gut stabilisiert wird) einen entscheidenden Einfluß auf den Reaktionsablauf auszuüben.



Aufgrund der stabilisierenden Wirkung der Phenylgruppen ist es erklärbar, daß der Zerfall der 2-phenylsubstituierten Oxazol-endoperoxide vollständig über die Baeyer-Villiger-Umlagerung abläuft. Offensichtlich bewirkt der wesentlich geringere Stabilisierungseffekt einer Methylgruppe, daß bei den 2-methylsubstituierten Ozoniden der Zerfall über Weg c) in Konkurrenz tritt. Schließlich ist die austretende Gruppe bei in 2-Stellung unsubstituierten Oxazolen derart ungünstig, daß der Zerfall nicht mehr über die Baeyer-Villiger-Umlagerung abläuft.

Betrachtet man die in Tabelle 9 (s.S.72) aufgelisteten Produktverhältnisse Weg a/ Weg c, so sieht man, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des sp^2 -hybridisierten C-Atoms 4 durch die Substituenten in der 4- und 5-Stellung beeinflußt wird. Während das trimethylsubstituierte Oxazol-endoperoxid (50) eine Mittelstellung einnimmt, zeigt ein Vergleich zwischen den Verbindungen 36 und 38 mit 53 und 55 deutlich, daß die Umlagerung durch Phenylgruppen in der 4- oder 5-Stellung begünstigt wird.



Zusätzlich wird aus Tabelle 10 ersichtlich, daß der Einbau von 2 Phenylgruppen in der 4- und 5-Stellung zur Folge hat, daß der Endoperoxidzerfall einer 2-Methyl-substituierten Verbindung (26) nur noch über die Umlagerung (Weg a) abläuft. Dagegen reicht der Einfluß einer Phenylgruppe bei der in der 2-Stellung unsubstituierten Verbindung (47) für die Triamidbildung nicht mehr aus.

In Tabelle 10 sind die ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Produktverteilungen der einzelnen Verbindungen angegeben. Zusätzlich sind als Maß für die Stabilität der Oxazol-endoperoxide die in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_1_3$ bestimmten Probetemperaturen aufgelistet, bei denen die Zerfallsreaktionen einsetzen.

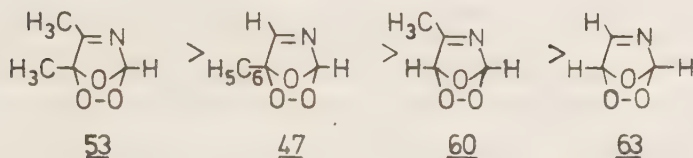
Ozonid			Verb.	Temp. (°C)	Produktverhältnisse (%)	
R ²	R ⁴	R ⁵			Amid	Anhydrid/Nitril
CH ₃	Ph	Ph	<u>26</u>	+ 20°	100	--
Ph	CH ₃	H	<u>32</u>	- 30°	100	--
CH ₃	Ph	H	<u>36</u>	0°	68	32
CH ₃	H	Ph	<u>38</u>	+ 15°	56	44
Ph	H	Ph	<u>42</u>	- 10°	100	--
H	H	Ph	<u>47</u>	0°	--	100
CH ₃	CH ₃	CH ₃	<u>50</u>	+ 10°	54	46
H	CH ₃	CH ₃	<u>53</u>	+ 10°	--	100
CH ₃	CH ₃	H	<u>55</u>	- 10°	19	81
CH ₃	H	CH ₃	<u>58</u>	0°	17	83
H	CH ₃	H	<u>60</u>	- 10°	--	100
H	H	H	<u>63</u>	- 15°	--	100

Tab.10: ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der prozentualen Produktverteilung der Ozonid-Zerfallsprodukte 26 bis 63 in CDCl₃/CFC1₃.

Die Reaktivität variiert wie auch bei anderen cyclischen Peroxiden¹¹³⁾ und scheint allgemein - ohne Berücksichtigung der zwei miteinander konkurrierenden Zerfallsmechanismen (Weg a und Weg c) - von den Ringsubstituenten abzuhängen. Folgende Trends sind zu erkennen:

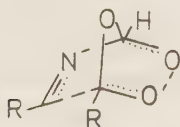
- Dreifachsubstituierte Oxazol-endoperoxide (26 und 50) weisen die höchste Stabilität auf.
- 2,5-disubstituierte Vertreter (38 und 58) sind stabiler als die entsprechenden 2,4-disubstituierten Vertreter (36 und 55).
- Phenylgruppen am C-Atom 2 wirken destabilisierend auf das Ozonid.

Für die in 2-Stellung unsubstituierten Oxazol-endoperoxide kann folgende Stabilitätsabstufung beobachtet werden:



Die Stabilität der Ozonide hängt also auch hier von der Anzahl der Substituenten ab. So erfolgt der Zerfall über Weg c) beim Oxazol-endoperoxid bereits bei -15°C , bei den monosubstituierten Endoperoxiden zwischen -10° und 0°C und bei den disubstituierten Vertretern erst bei $+10^\circ\text{C}$.

Der Zerfall über Weg c) verläuft unter Bruch der O-O- und der beiden σ -Bindungen unter gleichzeitiger Bildung einer C-N- Dreifachbindung und zwei C-O- Doppelbindungen.



--- Bindungsbruch
 Bindungsbildung

Ob diese Reaktion nun konzertiert oder durch Heterolyse oder Homolyse der labilsten (O-O-) Bindung eingeleitet wird und über (NMR-spektroskopisch nicht nachweisbare) Zwischenprodukte abläuft, ist ungeklärt.

III.3.2. Solvensabhängigkeit

Wasserman beobachtete, daß die Photooxygenierung von Cycloalkanoxazolen je nach Wahl des Lösungsmittels zu unterschiedlichen Produkten führt. So ergab die Photooxygenierung des 2-Methyl - 4,5,6,7 - Tetrahydrobenzoxazols 65 in Methanol/ MB das Isoimid 66 als einziges Produkt, während die Belichtung in Methylenchlorid/ MB neben 66 auch zum Nitril-carbonsäureanhydrid 68 führt.¹⁰²⁾

Es war daher von Interesse festzustellen, ob auch bei den von mir untersuchten Oxazolen die Produktverteilung vom Lösungsmittel beeinflusst wird. Hierzu wurde eine Reihe von 2-Methyl-substituierten Oxazolen der Photooxidation unterworfen.

2,4,5 - Trimethyloxazol 49 wurde in einer Mischung aus 5 ml CDCl_3 und 20 ml CFC_3 und TPP als Sensibilisator bei -49°C bis zur vollständigen Sauerstoffaufnahme belichtet. Anschließend wurde das Ozonid 50 bei -40°C in Substanz isoliert und in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Nach langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Lösungen via ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft und die Produktverhältnisse bestimmt.

Lösungsm.	Triacetamid	Acetanhydrid	Acetonitril
CCl_4	56 %	22 %	22 %
Benzol	44 %	28 %	28 %
CHCl_3	54 %	22 %	24 %
CH_2Cl_2	50 %	25 %	25 %

Tab.11: Produktverhältnisse der Umlagerung von 50 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Aus Tabelle 11 wird ersichtlich, daß die Umlagerung von 50 weitgehend solvensunabhängig ist.

Weiterhin wurden 2,4-Dimethyloxazol 54 und 2-Methyl-4-phenyloxazol 35 unter identischen Bedingungen (13°C, 150-Watt-Halogenlampe, $\lambda = 470-520$ nm) in verschiedenen Lösungsmitteln photooxygeniert und die Belichtungs-lösungen ohne weitere Aufarbeitung spektroskopisch untersucht.

Lösgm.	Sens.	Amid	Anhydrid	Nitril
CCl ₄	TPP	11 %	45 %	44 %
C ₆ H ₅	TPP	8 %	46 %	46 %
CHCl ₃	TPP	19 %	41 %	40 %
CH ₂ Cl ₂	TPP	12 %	44 %	44 %

Tab.12: ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnisse der Umlagerung von 54 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösgm.	Sens.	Amid	Anhydrid/ Nitril
CCl ₄	TPP	53 %	47 %
CDCl ₃	TPP	68 %	32 %
CH ₂ Cl ₂	TPP	60 %	40 %
CH ₂ Cl ₂	MB	57 %	43 %
Aceton	RB	40 %	60 %
CH ₃ CN	RB	33 %	67 %

Tab.13: ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnisse der Umlagerung von 35 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wie man den Tabellen 12 und 13 entnehmen kann, ist auch hier die Umlagerung der Ozonide 36 und 35 vom Lösungsmittel weitgehend unbeeinflusst.

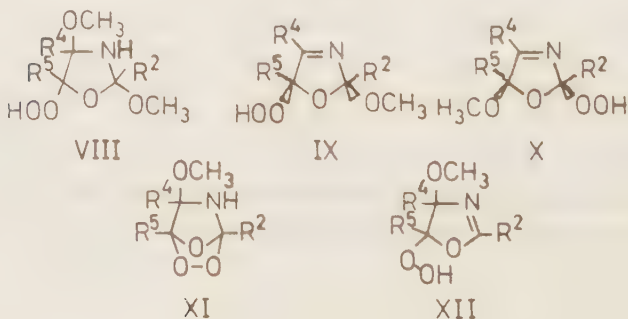
Wie bereits in Kapitel II.2.1. beschrieben, wurde auch das 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol 25 in verschiedenen Lösungsmitteln photooxygeniert, und es konnte in allen Fällen nur die quantitative Umsetzung zum Triamid 28 beobachtet werden.

Während die Zerfallsreaktion der Oxazol-endoperoxide also sehr stark durch den Substituenten in der 2-Stellung beeinflusst wird, zeigt sie sich von der Lösungsmittelnatur als nur marginal abhängig.

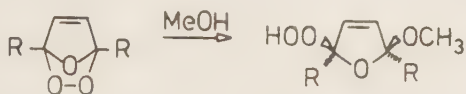
Jedoch tritt hier ein sehr interessantes Phänomen auf. Während die Photooxygenierung von 25 in Methanol lediglich zum Triamid 28 führt, wird bei den Verbindungen 35 und 54 die Bildung eines Methanoladduktes beobachtet.

III.4. Umsetzungen der Oxazol-endoperoxide mit Methanol

Bei der Reaktion von Methanol mit Oxazol-endoperoxiden sind neben der von Wasserman⁷⁸⁾ vorgeschlagenen Struktur VIII (doppelte Methanoladdition) folgende Monoadditionsprodukte vorstellbar:

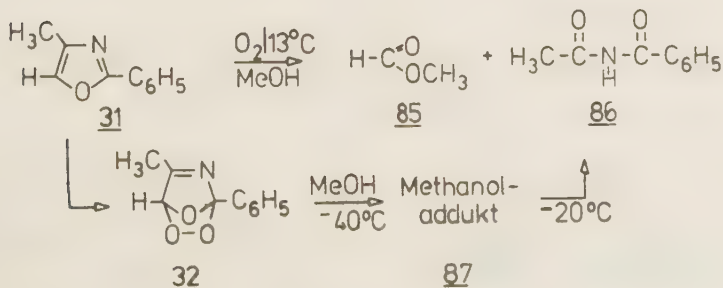


Die Strukturvorschläge **IX** und **X** folgen in Analogie zu der Methanoladdition an Furanen.^{48b,114)} Hier konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse¹¹⁵⁾ gezeigt werden, daß nur das cis-Isomere gebildet wird.



Die Strukturvorschläge **XI** und **XII** basieren auf der Überlegung, daß bei den Oxazol-endoperoxiden auch das Imin-C-Atom 4 einem nucleophilen Angriff zugänglich ist. Da bisher keine Angaben über die Struktur der Oxazol-endoperoxid-Methanoladdukte vorlagen, setzte ich für die Untersuchung dieser Struktur einige Oxazol-endoperoxide mit Methanol um.

Die Belichtung von 2-Phenyl-4-methyloxazol **31** in Methanol (Sensibilisator RB) bei +13°C führt zu Ameisensäuremethylester (**85**) und N-acetylbenzamid (**86**).

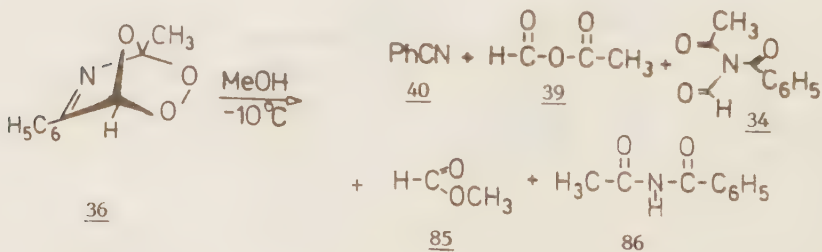


Ebenso erhält man 85 und 86 nach der Aufarbeitung, wenn eine Lösung von 32 in CDCl_3 bei -78°C mit einem Überschuß an Methanol versetzt wird. Die bei tiefen Temperaturen durchgeführten ^1H -NMR-Messungen ergeben, daß die Methanolanlagerung ab -40°C stattfindet. Bei dieser Temperatur beobachtet man die Umwandlung des Ozonids 32 zu einem Methanoladdukt 87. Die Integrationsverhältnisse zeigen deutlich, daß es sich hierbei um ein Monomethanoladdukt handelt (Tabelle 15). 87 ist nur bei tiefen Temperaturen stabil und zerfällt bei -20°C direkt, d.h. ohne spektroskopische Beobachtung von Zwischenprodukten, in die Endprodukte 85 und 86.

Dagegen ergibt die RB sensibilisierte Photooxygenierung von 2-Methyl-4-phenyloxazol 35 bei $+13^\circ\text{C}$ neben den Verbindungen 85 und 86 zu 10 - 30% die thermischen Zerfallsprodukte 34, 39 und 40 des Ozonids 36.

Versetzt man eine Lösung von 36 in CFCI_3 bei -78°C mit einem Überschuß an Methanol, so wird aus den gemessenen ^1H -NMR-Tiefentemperaturspektren ersichtlich, daß das Endoperoxid 36 im methanolischen Medium bis -20°C stabil bleibt. 36 zerfällt bei -10°C ohne das Auftreten von Methanoladduktensignalen in die Verbindungen 85 und 86 sowie in die thermischen Umlagerungsprodukte.

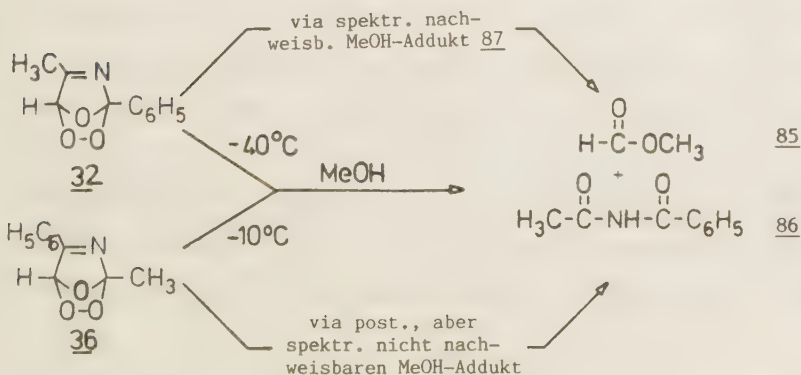
Die bei diesem Zerfall zwischen -10° und $+30^\circ\text{C}$ beobachtete Produktverteilung ist in Tabelle 14 angegeben.



Zeit (min.)	Temp. (°C)	Ozonid <u>36</u> (%)	therm. Umlag.prod. <u>34</u> , <u>39</u> und <u>40</u> (%)	methanol. Zerfallsp. <u>85</u> und <u>86</u> (%)
	- 10	81	14	5
20	- 10	71	16	13
35	- 10	59	18	23
40	- 10	56	18	26
50	0	44	22	34
55	0	39	22	39
60	0	31	26	43
95	0	19	28	53
100	0	16	29	55
105	0	14	29	57
140	+ 30	--	30	70

Tab.14: ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte prozentuale Produktverteilung des Zerfalls von 36 im methanolischen Medium.

Hieraus wird deutlich, daß bei der Reaktion des Endoperoxids 36 mit Methanol die Addition des Alkohols mit der thermischen Umlagerung konkurriert. Das aufgrund der Endprodukte 85 und 86 postulierte Methanoladdukt ist bei -10°C offensichtlich nicht stabil genug, um, analog dem Methanoladdukt 87, spektroskopisch erfaßt zu werden.



Dieses Ergebnis sowie die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol-endoperoxid 26 in Methanol nur das thermische Umlagerungsprodukt isoliert werden konnte, führt zu dem Schluß, daß eine in 4-Stellung des Ozonids befindliche Phenylgruppe die Methanoladdition behindert. Weiterhin ergibt die Photooxygenierung von 2,4,5-Triphenyloxazol in Methanol (Sensibilisator MB) ebenfalls nur das thermische Umlagerungsprodukt.⁷⁸⁾ Dies deutet darauf hin, daß durch in 4- und 5-Stellung befindliche Phenylgruppen der Methanolangriff vollständig inhibiert wird.

Versetzt man jedoch das 2-Methyl-5-phenyloxazol-endoperoxid 38 mit Methanol, so erhält man bereits bei -78°C das Methanoladdukt 88 (siehe Tabelle 15). Die thermische Umlagerung wird hier nicht beobachtet. Dies wiederum zeigt, daß eine Phenylgruppe in der 5-Stellung allein keine Behinderung für den Methanolangriff darstellt. Verbindung 88 zerfällt in Lösung bereits bei 0°C in bisher nicht identifizierbare Produkte.

Wie bei Ozonid 38 findet die Methanolanlagerung an die alkylsubstituierten Ozonide 50, 53, 55 und 58 bereits bei -78°C statt. Dies konnte durch die Darstellung der einzelnen Endoperoxide bei -78°C in $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ - Lösung und anschließender Zugabe äquimolarer Mengen Methanol ermittelt werden. In allen Fällen wird die quantitative Bildung eines Monomethanoladduktes beobachtet. Die ^1H -NMR-Daten der Addukte sind in Tabelle 15 aufgelistet. Die alkylsubstituierten Methanoladditionsprodukte weisen eine etwas höhere Stabilität auf. So ergibt eine bei -30°C mit RB sensibilisierte Photooxygenierung von 2,4,5-Trimethyloxazol (49) in Methanol nach chromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel, -10°C) das Methanoladdukt 89 als farblose Flüssigkeit. In Substanz zersetzt sich 89 bei Raumtemperatur

explosionsartig. In Lösung ist diese Verbindung bei Raumtemperatur mehrere Stunden stabil. Als Zerfallsprodukte konnten Essigsäuremethylester (90) und Diacetamid (91) isoliert werden. Daneben entstehen jedoch weitere nicht identifizierbare Produkte.

Das bei -60°C aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 89 zeigt nur einen Satz von Linien. (Tabelle 15, Abbildung 18). Es kann also angenommen werden, daß es sich hierbei nicht um ein Isomerengemisch handelt.

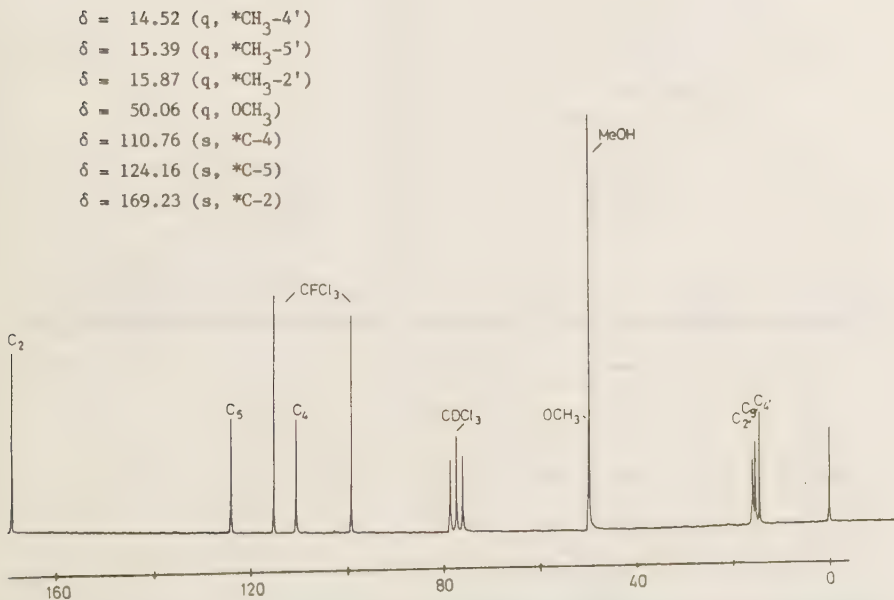


Abb.18: ^{13}C -NMR-Spektrum von 89 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3/\text{MeOH}$ bei -62°C

Analog dem eben beschriebenen Versuch kann das Methanoladdukt 92 durch Umsetzung des 2,4-Dimethyloxazol-endoperoxids (55) mit Methanol nach der Aufarbeitung als farblose Flüssigkeit erhalten werden, die sich bei Raumtemperatur unter starker Erwärmung zersetzt. In Lösung bleibt Verbindung 92 einige Stunden stabil (Tabelle 15, Abbildung 19).

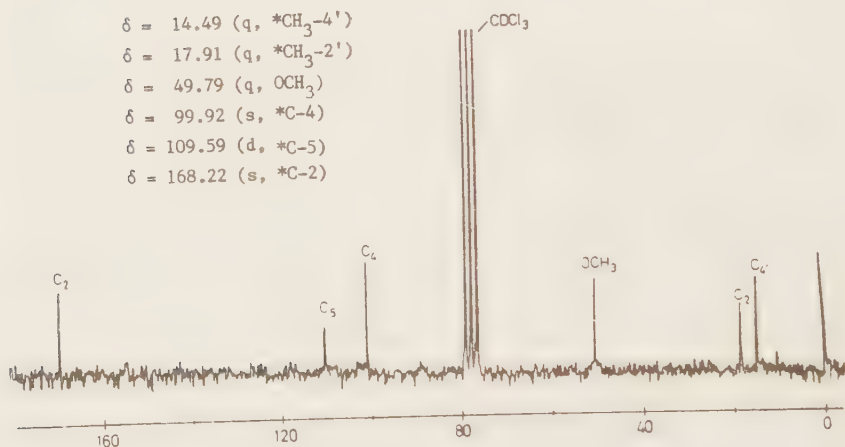


Abb.19: ^{13}C -NMR-Spektrum von 92 in CDCl_3 bei -32°C

Neben nicht identifizierbaren Verbindungen konnte Ameisensäuremethylester (85) als Zersetzungsprodukt isoliert werden.

Auch die Reaktion von 4,5-Dimethyloxazol-endoperoxid (53) mit Methanol führt quantitativ zum Methanoladdukt 93 (Tabelle 15). 93 zersetzt sich wie die anderen alkylsubstituierten Addukte bei Raumtemperatur. Hierbei kommt es zur Bildung von Essigsäuremethylester (90) und N-formyl-acetamid (94). 2,5-Dimethyloxazol (57) ergibt bei -23°C durch die mit RB sensibilisierte Photooxygenierung in Methanol quantitativ das Methanoladdukt 95 (Abb. 20, Tabelle 15). Auch diese Substanz ist bei Raumtemperatur nur wenige Stunden stabil und zerfällt wie 93 in 90 und 94.

- $\delta = 14.57$ (q, $^*\text{CH}_3\text{-5'}$)
- $\delta = 16.11$ (q, $^*\text{CH}_3\text{-2'}$)
- $\delta = 57.22$ (q, OCH_3)
- $\delta = 97.92$ (d, $^*\text{C-4}$)
- $\delta = 114.86$ (s, $^*\text{C-5}$)
- $\delta = 169.77$ (s, $^*\text{C-2}$)

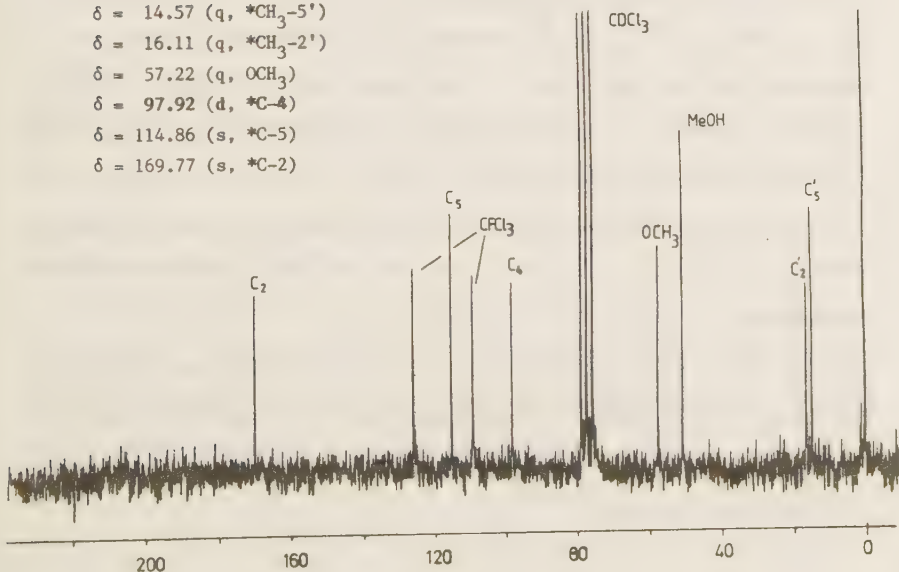


Abb.20: ^{13}C -NMR-Spektrum von 95 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC1}_3/\text{MeOH}$ bei -12°C

Mit den hier erhaltenen Ergebnissen lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Die Umsetzung der Oxazol-endoperoxide mit Methanol führt, wie aus den ^1H -NMR-Tieftemperaturspektren deutlich zu erkennen ist, quantitativ zu einem Mono-Methanoladditionsprodukt. Somit kann die von Wasserman vorgeschlagene Struktur **VIII** ausgeschlossen werden.

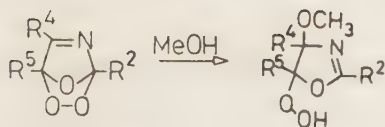
- Alle methylsubstituierten Addukte ergaben einen positiven KI-Test, wodurch das Vorliegen eines Peroxides bestätigt wurde.

- Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen in allen Fällen, aufgrund der bei 168 bzw. 169 ppm auftretenden Signale, auf das Vorliegen einer C-N- Doppelbindung hin. Es kann sich also bei dem Addukt nicht um die Struktur **XI** handeln.

- Das in Abbildung 20 bildlich aufgeführte $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ - Off-Resonanz-Spektrum von Addukt 95 zeigt nicht, wie man für die Strukturen **IX** und **X** erwarten würde, ein Dublett bei 168 ppm, sondern ein Singulett. Dagegen tritt das dem C-Atom 4 zugehörige Dublett bei 97.92 ppm auf. Dies spricht für das Vorliegen der Struktur **XII**.

- Die ^{13}C -NMR-Spektren der Methanoladdukte zeigen nur einen Liniensatz. Offenbar ist nur eines der zwei für die Struktur **XII** denkbaren Isomeren entstanden.

- Eine weitere Bestätigung für das Vorliegen der Struktur **XII** stellen die in Tabelle 15 aufgeführten ^1H -NMR-Daten dar. Die hier erhaltenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Literatur bekannten Werten von 4,5-Dihydrooxazolen.¹¹⁶⁾



R ²	R ⁴	R ⁵	Ed. Verb.	*Temp.	R ²	R ⁴	R ⁵	OCH ₃
Ph	CH ₃	H	<u>32</u> <u>87</u>	- 30°C	7.65 (m)	1.65 (s)	4.52 (s)	3.45 (s)
CH ₃	H	Ph	<u>38</u> <u>88</u>	- 10°C	2.18 (s)	5.15 (s)	7.35 (m)	3.22 (s)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	<u>50</u> <u>89</u>	+ 30°C	1.86 (s)	1.37 (s)	1.47 (s)	3.21 (s)
CH ₃	CH ₃	H	<u>55</u> <u>92</u>	+ 30°C	2.96 (s)	1.38 (s)	5.56 (s)	3.20 (s)
H	CH ₃	CH ₃	<u>53</u> <u>93</u>	+ 30°C	6.32 (s)	1.50 (s)	2.15 (s)	3.35 (s)
CH ₃	H	CH ₃	<u>58</u> <u>95</u>	+ 30°C	2.01 (s)	4.91 (s)	1.45 (s)	3.40 (s)

Tab.15: ¹H-NMR-Daten der Methanoladdukte 87 - 95 in CDCl₃/CFCl₃ (δ ppm)

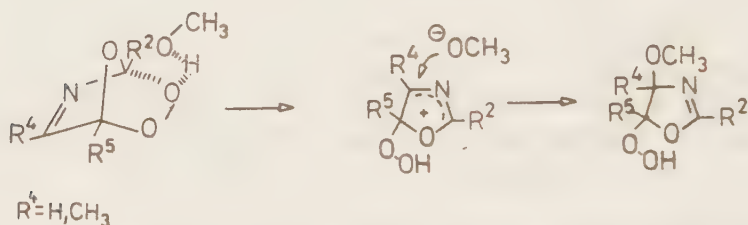
* Temperaturangabe der aufgenommenen Spektren

So beobachtet man für die in der 2-Stellung befindlichen Substituenten eine stärkere Verschiebung zu tiefem Feld als für die in der 4- und 5-Position befindlichen Substituenten. Dies kann auf die entschirmende Wirkung der C-N- Doppelbindung zurückgeführt werden. Durch die Zuordnung der Ring-Protonen einerseits sowie der Methylgruppen andererseits ergibt sich die auf die Struktur **XII** passende Reihenfolge der chemischen Verschiebung von $R^4 < R^5 < R^2$.

Im Vergleich zu den Edukten erfahren Substituenten in der 2-Stellung einen leichten (von 0 bis 0.3 ppm), Substituenten in der 4- und 5- Stellung einen stärkeren (bis zu 0.93 ppm) Hochfeldshift, was im Einklang mit der aufgehobenen Wirkung der 4,5- Doppelbindung steht.

Die Bildung der 5-Hydroperoxy-4-methoxy-4,5-dihydro-oxazole kann folgendermaßen erklärt werden:

Die Peroxybrücke wird in Gegenwart von Methanol protoniert, wobei sich ein durch Delokalisation stabilisiertes Carbeniumion bildet. Bei den in 4-Stellung unsubstituierten oder mit einer Methylgruppe substituierten Verbindungen erfolgt nun der Angriff des Alkoholatanions am C-Atom 4.

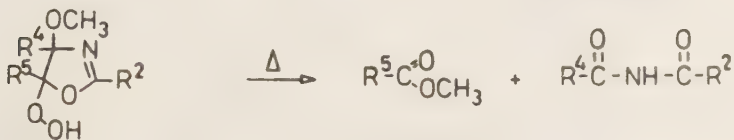


Tragen die Verbindungen jedoch in der 4-Stellung eine Phenylgruppe, so kommt es zur Konkurrenz zwischen Umlagerung und Methanoladdition.

Offensichtlich gelten hier die gleichen Kriterien, wie sie bereits in Kapitel III.3.1. (s.S. 75) bei der Umlagerung 2-Methyl-substituierter Oxazole diskutiert wurden. So wie der Ablauf über die Baeyer-Villiger-Umlagerung durch Phenylgruppen in der 4- und 5-Stellung begünstigt wird, führt auch hier die Umsetzung dieser Verbindungen in Methanol zur teilweisen (wie beim 2-Methyl-4-phenyl-oxazolendoperoxid 36) oder vollständigen (wie beim 2-Methyl-4,5-diphenyl-oxazolendoperoxid, 26) Bildung der thermischen Umlagerungsprodukte.

Für den Zerfall der Methanoladdukte sind zwei wesentliche Punkte festzuhalten:

- Die Verbindungen zerfallen stets in mit R^5 -Resten substituierte Methylester und in mit R^2 - und R^4 - substituierte Diamide.



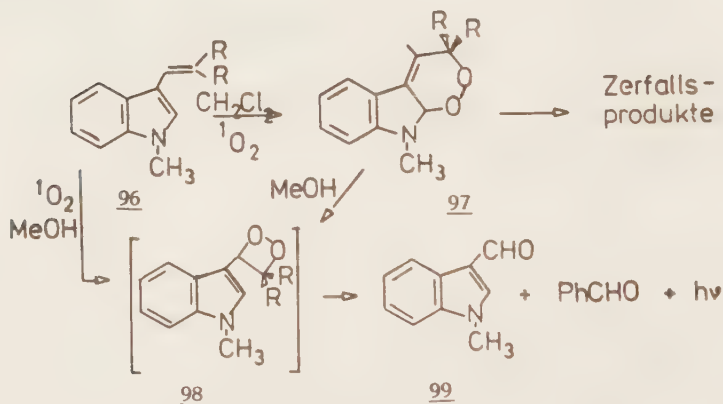
R^2 R^4 R^5 Verb.

Ph	CH ₃	H	<u>87</u>	<u>85</u>	<u>86</u>
CH ₃	Ph	H		<u>85</u>	<u>86</u>
CH ₃	H	Ph	<u>88</u>	?	?
CH ₃	CH ₃	CH ₃	<u>89</u>	<u>90</u>	<u>91</u> + ?
CH ₃	CH ₃	H	<u>92</u>	<u>85</u>	?
H	CH ₃	CH ₃	<u>93</u>	<u>90</u>	<u>94</u>
CH ₃	H	CH ₃	<u>95</u>	<u>90</u>	<u>94</u>

- Während des Zerfalls des Methanoladdukts können ^1H -NMR-spektroskopisch keine weiteren Zwischenverbindungen beobachtet werden.

Aus der Literatur sind einige Beispiele bekannt, bei denen Endoperoxide unter dem Einfluß von Methanol, Säuren oder Silicagel in 1,2-Dioxetane umgewandelt werden können.¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾

So fand Matsumoto¹²⁰⁾, daß die Photooxygenierung von 1-Methyl-3-vinylindol 96 in aprotischen Lösungsmitteln, wie Methylenchlorid oder Hexan, zum Endoperoxid 97 führt. Bei der Umsetzung von 97 mit Methanol erhielt er die gleichen Zerfallsprodukte, die er auch bei der Umsetzung von 96 in Methanol fand. Er nimmt an, daß die Reaktion in Methanol über das Dioxetan 98 abläuft.

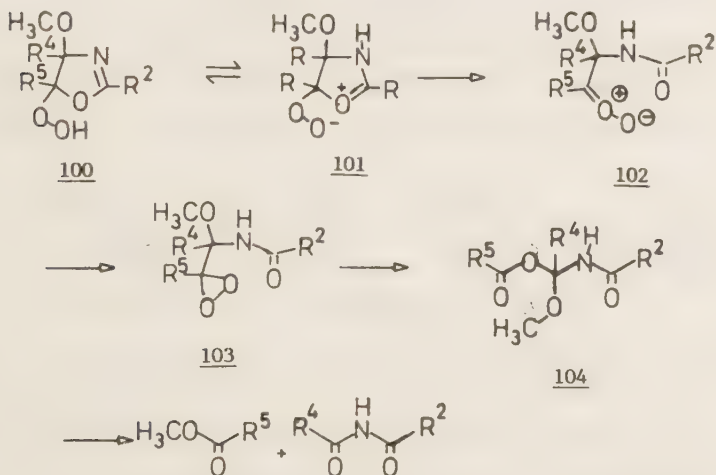


Ein ähnlicher Fall wird bei der Photooxygenierung von 2,3,5-Trimethylpyrrol in Methanol, aufgrund der erhaltenen Endprodukte, postuliert.⁶⁰⁾

In meinem Fall kann die primäre Bildung eines Dioxetans in methanolischen Medium ausgeschlossen werden, da die ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen eindeutig zeigen, daß die Methanoladdukte aus den entsprechenden Endoperoxiden gebildet werden. Weiterhin sprechen die erhaltenen Endprodukte nicht für die Annahme, daß die Zersetzung der Methanoladdukte über

die Bildung eines Dioxetans abläuft.

Für den Zerfall der aus den Oxazol-endoperoxiden gebildeten Methanoladditionsprodukten ist folgender Reaktionsablauf denkbar:



Die Protonierung des Imin-Stickstoffes führt zur Öffnung des 4,5-Dihydro-oxazolringes 100 und zur Ausbildung eines Carbonyloxides 102, das zum Orthocarbonsäure-Derivat 104 umlagert. Bei dieser Umlagerung wird möglicherweise das Dioxiran 103 als Zwischenstufe durchlaufen.¹²¹ Der Zerfall des Orthocarbonsäure-Derivats 104 führt zu den entsprechenden Endprodukten.

III.5. Umsetzungen der Oxazol-endoperoxide mit Trimethylsilylcyanid

Sowohl in einer Reihe von $^1\text{O}_2$ -Reaktionen mit verschiedenen elektronenreichen Systemen wie Enamine¹²²⁾, Enolether¹²³⁾, Indene¹²⁴⁾ und Heterocyclen¹²⁵⁾ als auch beim Zersetzungsprozeß einiger Endoperoxide¹²⁶⁾ wird die Existenz von dipolaren Peroxid-Zwischenstufen (105) vorgeschlagen.



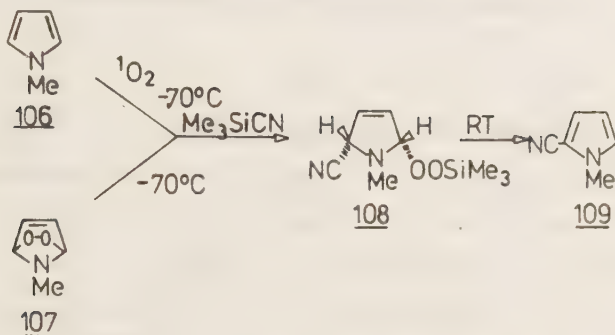
105

X = NR, O, S

Der experimentelle Hinweis für solche zwitterionischen Peroxid-Zwischenstufen basiert im wesentlichen auf Abfangreaktionen mit nucleophilen Solventien wie Alkohole.¹²⁷⁾ Da diese Reaktion jedoch nicht uneingeschränkt als Nachweis für diese Zwischenstufen verwendet werden kann¹²⁸⁾, setzten Saito et al.¹²⁹⁾ Trimethylsilylcyanid (TMSCN) als Abfangreagenz ein. Der Vorteil dieser Verbindung liegt in ihrer Verwendbarkeit in aprotischen Lösungsmitteln.

Obwohl 1,4-zwitterionische bzw. Pereperoxid-Zwischenstufen vorwiegend bei der [2+2]-Cycloaddition mit Singulett-Sauerstoff postuliert werden²⁷⁾, photooxygenierten Saito et al.^{129,130)} auch Furane und Pyrrole in Gegenwart von TMSCN. Während sich die Furan-endoperoxide gegenüber TMSCN als inert erwiesen, konnte sowohl bei der Photooxygenierung von N-Methylpyrrol (106) als auch bei der direkten Umsetzung des Pyrrol-endoperoxids (107) mit TMSCN ein Additionsprodukt 108 erhalten werden, das bei Raumtemperatur

in 109 zerfällt.



Dies deutet nach Meinung der Autoren darauf hin, daß das Endoperoxid 107 mit einem zwitterionischen Peroxid im Gleichgewicht steht.

Aufgrund dieser Ergebnisse war es von Interesse festzustellen, wie sich die Oxazol-endoperoxide gegenüber TMSCN verhalten.

Hierzu photooxygenierte ich 2-Methyl-4,5-diphenyloxazol (25) sowie Trimethyloxazol (49) in einer $CDCl_3/CFCl_3$ -Lösung (1:1) bei $-78^\circ C$ in Gegenwart von TPP und einem fünf- bzw. vierfachen Überschuß an TMSCN. Nach Beendigung der Sauerstoffaufnahme wurden beide Lösungen mittels 1H -NMR-Tiefstemperaturspektroskopie bei $-40^\circ C$ untersucht. In beiden Fällen lag quantitativ nur das entsprechende Endoperoxid (26 bzw. 50) vor. Erwärmen auf Raumtemperatur lieferte nur die normalen thermisch induzierten Umlagerungsprodukte 28 bzw. 51, Acetonitril und Acetanhydrid, wobei TMSCN die ganz Zeit unverändert in der Reaktionslösung vorlag.

Somit erweisen sich die Oxazol-endoperoxide analog den Furan-endoperoxiden gegenüber TMSCN als inert. Dies deutet darauf hin, daß die Bildung dieser Ozonide in $CDCl_3/CFCl_3$ nicht über eine zwitterionische Zwischenstufe abläuft. (Zum Reaktionsmechanismus siehe auch Kapitel V.)

IV. Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion
- ein Vergleich mit der Singulett-Sauerstoffreaktion

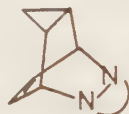
4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) gehört mit zu den stärksten bisher bekannten Dienophilen. So reagiert es z.B. mit Cyclopentadien bereits bei -78°C , mit Butadien und Cycloheptatrien bei -50°C in einer 4+2 - Cycloaddition zu den Produkten 110, 111 und 112.¹³¹⁾



110



111

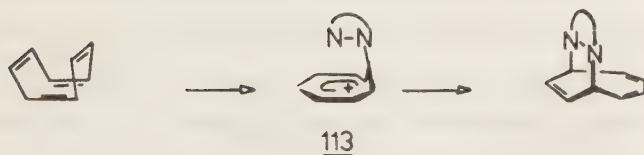


112

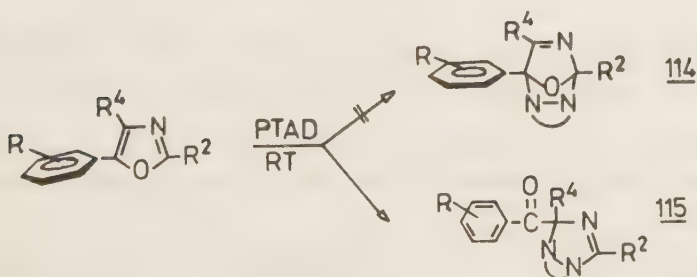


In den letzten Jahren wurden einige Arbeiten veröffentlicht, die sich mit dem teilweise analogen, teilweise aber auch sehr unterschiedlichen Reaktionsverhalten von PTAD und Singulett-Sauerstoff beschäftigen.¹³²⁾

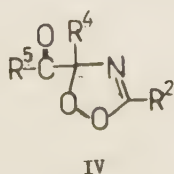
Während bei der Singulett-Sauerstoff-Reaktion vorwiegend ein konzertierter Reaktionsablauf angenommen wird, verläuft die PTAD-Reaktion zweistufig, wahrscheinlich über ein Zwitterion. So schlugen Huisgen et al.¹³³⁾ das Homotropylium Zwitterion 113 als Zwischenstufe bei der Cycloaddition von PTAD mit Cyclooctatetraen vor.



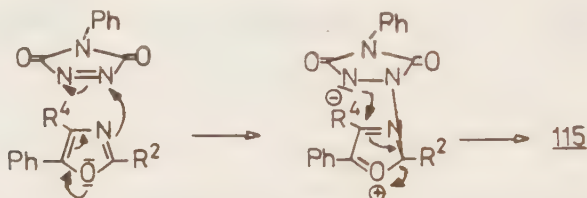
Vor kurzem setzten H.Huth et al.¹³⁴⁾ 5-Phenyloxazole mit PTAD um. Hierbei erhielten sie jedoch nicht das erwartete Diels-Alder-Addukt 114 sondern die Arylketone 115.



Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da es sich bei Verbindung 115 um ein dem Dioxazol IV analoges Produkt (siehe Kapitel I.1.) handelt.

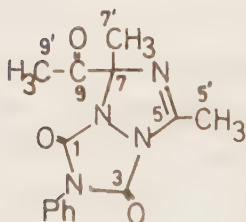


Nach Meinung der Autoren verläuft auch hier die Reaktion über zwei Stufen. Der erste Schritt könnte in einem elektrophilen Angriff des PTAD's auf das C-Atom 2 des Oxazolsystems bestehen. Im zweiten Schritt reagiert der Primärkomplex unter Ringöffnung zu den Arylketonen.



Schema 11: Reaktionsmechanismus der Umsetzung von 2-Phenyloxazolen mit PTAD nach Lit.134.

Zur Überprüfung, ob auch 2-Methyl-substituierte Oxazole in analoger Weise mit PTAD reagieren, setzte ich 2,4,5-Trimethyloxazol (49) mit PTAD in Dioxan um. Aus dieser Umsetzung resultierte ein gelbes Öl, bei dem es sich nach den spektroskopischen Daten um die Acylverbindung 116 handelt.



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta =$	1.85 (s, 3H)
	2.27 (s, 3H)
	2.32 (s, 3H)
	7.33 (m, 5H)
$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta =$	14.27 (q, *CH ₃ -5')
	21.29 (q, *CH ₃ -7')
	24.93 (q, *CH ₃ -9')
	94.56 (s, *C-7)
	147.36 (s, *C-3)
	151.02 (s, *C-1)
	199.57 (s, *C-9)

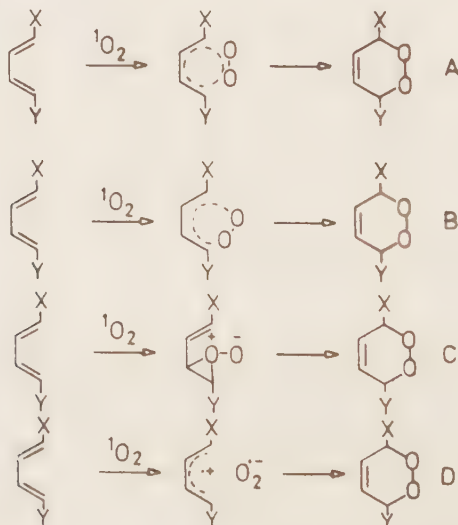
Ein Vergleich der hier gefundenen ^{13}C -NMR-Daten mit denen aus der Literatur 134 zeigt eine gute Übereinstimmung. Ein wichtiges Argument für die Struktur 116 und gegen das Diels-Alder-Addukt ist das Auftreten des Signals bei 199 ppm, das dem C-Atom 9 zuzuordnen ist. Ein derart zum Tieffeld verschobenes Signal wäre bei dem Diels-Alder-Addukt nicht zu erwarten. Weiterhin absorbieren die Methylgruppen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum in anderen Bereichen als die Methylgruppen des Trimethyloxazol-endoperoxids (50).

Während also die PTAD Reaktion mit Oxazolen anscheinend generell zweistufig über ein Zwitterion abläuft, liefert der Vergleich mit der Singulett-Sauerstoff-Reaktion aufgrund der unterschiedlichen Produkte einen weiteren Hinweis, daß es sich bei der $[4+2]$ -Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ mit Oxazolen um einen konzertierten Prozeß handelt.

V. Reaktionskinetische Untersuchungen

V.1. Einleitung

Die Ähnlichkeit und die Parallelen der 1,4-Cycloaddition von $^1\text{O}_2$ an konjugierte Diene mit der Diels-Alder-Reaktion wurde vielfach beschrieben und bestätigt.¹³⁵⁾ Da die Cyclisierung zu Endoperoxiden im Sinne von Woodward und Hoffmann Orbitalsymmetrie-erlaubt ist¹³⁶⁾, wird im allgemeinen angenommen, daß diese Reaktion konzertiert über einen sechsgliedrigen hochsymmetrischen Übergangszustand (Weg A) abläuft. Allerdings wurde der konzertierte, synchrone Ablauf der $[4+2]$ -Cycloaddition in den letzten Jahren von einigen Arbeitsgruppen in Frage gestellt. (Schema 12)



Schema 12: Mechanistische Möglichkeiten der $^1\text{O}_2$ -Addition an 1,3-Diene.

So zeigt Weg B zwar eine konzertierte, aber nicht synchron ablaufende Cycloaddition, bei der eine der C-O-Bindungen eher ausgebildet wird. Theoretische Studien von Mc Iver¹³⁷⁾ sowie Untersuchungen von Substituenteneffekten¹³⁸⁾ sprechen für diesen Mechanismus.

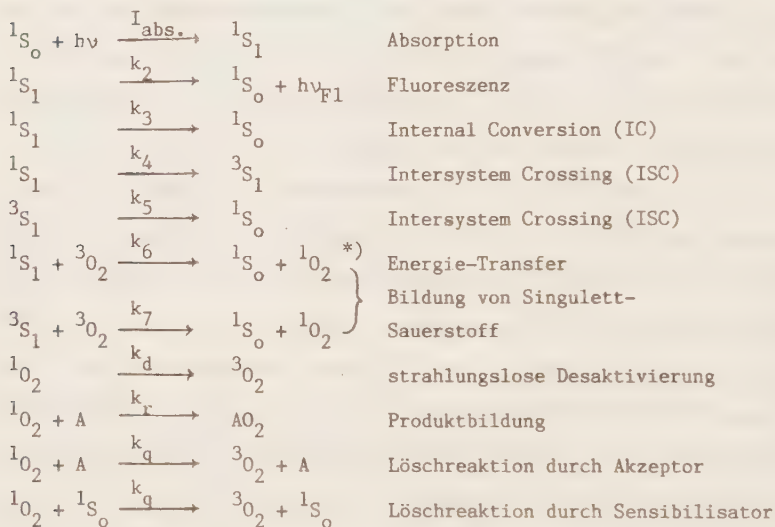
Weg C, Ablauf der Reaktion über eine Peroxidzwischenstufe wurde von Dewar und Thiel^{25a)} aufgrund von MINDO/3-Kalkulationen vorgeschlagen. Nach Ogryzlo^{25b)} besteht auch die Möglichkeit, daß die Reaktion über eine Charge-Transfer-Zwischenstufe abläuft (Weg D).

Ob es sich bei der Singulett-Sauerstoffaddition an 1,3-Diene nun um eine Einstufen- oder Zweistufen-Reaktion handelt, ist bis jetzt ungeklärt. So sprechen zwar einige experimentelle Arbeiten¹³⁹⁾ für die Existenz einer Zwischenstufe, andere Arbeiten jedoch, wie die von Clennan et al.^{140a)} für eine Einstufen-Reaktion. Letztere führten reaktionskinetische Untersuchungen an Furanen durch und postulierten, basierend auf ihren Hammett-Korrelationen für symmetrisch substituierte Furane, einen Synchronmechanismus (Weg a)^{140b)}. Für unsymmetrisch substituierte Furane allerdings schlagen sie den Ablauf über einen unsymmetrischen Übergangszustand mit Partialladungen vor.

Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Reaktionskinetik der Oxazole.

V.2. Reaktionskinetik photosensibilisierter Oxygenierungen

Die Kinetik der Photosensibilisierungsreaktionen wird durch folgende Teilschritte beschrieben: 2)



Den Symbolen liegt nachstehende Bedeutung zugrunde:

$^1S_0; ^1S_1; ^3S_1$: Singulett-Grundzustand, angeregter Singulett- und angeregter Triplet-Zustand des Sensibilisators.

$^3O_2; ^1O_2$: Triplet-Grundzustand und angeregter Singulett-Zustand des Sauerstoffs.

A; AO_2 : Akzeptor und Oxygenierungsprodukt, jeweils im Singulett-Grundzustand.

*) Bei Farbstoffen ist $\Delta E (^1S_1 \rightarrow ^3S_1)$ i.a. < 23 kcal/mol, so daß der spinerlaubte Prozeß $^1S_1 + ^3O_2 \rightarrow ^1O_2 + ^3S_1$ keine Rolle spielt.

Bei der sensibilisierten Photooxygenierung ist die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben durch:

$$v = I_{\text{abs.}} \cdot \phi_{\text{AO}_2} = \left\{ \sim - \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[\text{AO}_2]}{dt} \right\} \quad (3)$$

mit $v = \text{O}_2$ -Aufnahme (ml O_2) pro Zeit und $I_{\text{abs.}}$ in ml Quanten/ Zeit.

Die Quantenausbeute der Produktbildung (AO_2) berechnet sich aus der Quantenausbeute der Singulett-Sauerstoffbildung $\phi_{1\text{O}_2}$ nach

$$\phi_{\text{AO}_2} = \phi_{1\text{O}_2} \frac{k_r[A]}{k_d + k_r[A]} \quad (4)$$

wobei

$$\phi_{1\text{O}_2} = \frac{[{}^3\text{O}_2]}{k_2 + k_3 + k_4 + k_6[{}^3\text{O}_2]} \left(k_6 + k_4 \frac{k_7}{k_5 + k_7[{}^3\text{O}_2]} \right) \quad (5)$$

Setzt man (4) in Gleichung (3), so erhält man für die Geschwindigkeit der Produktbildung

$$v = I_{\text{abs.}} \cdot \phi_{1\text{O}_2} \frac{k_3[A]}{k_d + k_r[A]} \quad (6)$$

Der Ausdruck $I_{\text{abs.}} \cdot \phi_{1\text{O}_2}$ wird als Effizienz der Singulett-Sauerstoff-Bildung bezeichnet.

Für die experimentelle Bestimmung von $I_{\text{abs.}} \cdot \phi_{1\text{O}_2}$ eignet sich der Einsatz von 2,5-Dimethylfuran (2,5-DMF) als Standardakzeptor^{2,56}. 2,5-DMF liefert in CCl_4 in Konzentrationen über $7 \cdot 10^{-6}$ Mol/l oder in Methanol in Konzentrationen über $7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l mit Singulett-Sauerstoff eine Reaktion nullter Ordnung; d.h. es resultiert eine lineare, von der 2,5-DMF-Konzentration unabhängige Sauerstoffaufnahme v_o .

$$v_o = I_{\text{abs.}} \cdot \phi_{1\text{O}_2} \quad (7)$$

Somit ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = v_0 \frac{k_r [A]}{k_d + k_r [A]} \quad (8)$$

mit $k_d/k_r = \beta$ resultiert folgender Ansatz:

$$v = v_0 \frac{[A]}{\beta + [A]} \quad (9)$$

umgeformt

$$v_0/v = 1 + \beta/[A] \quad (10)$$

Die Werte v_0/v und $1/[A]$ sind experimentell zugänglich. Aus der Auftragung v_0/v (Ordinate) versus $1/[A]$ (Abszisse) ergibt sich die Steigung β und der Achsenabschnitt 1. Aus dem somit bestimmten β -Wert* läßt sich nun mit Hilfe der Lebensdauer von 1O_2 im jeweilig verwendeten Lösungsmittel (s. Tab.2, S.10) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_r berechnen. Tritt der Fall auf, daß Akzeptor und Sensibilisator den Singulett-Sauerstoff physikalisch löschen, so muß der Term (8) um den Ausdruck $k_q^A [A] + k_q^S [S]$ erweitert werden.

$$v = v_0 \frac{k_r [A]}{k_d + k_r [A] + k_q^A [A] + k_q^S [S]} \quad (11)$$

umgeformt:

$$v_0/v = 1 + \frac{k_q^A}{k_r} + \left(\frac{k_d}{k_r} + \frac{k_q^S [S]}{k_r} \right) [A]^{-1} \quad (12)$$

Die Auftragung v_0/v gegen $1/[A]$ ergibt nun eine Gerade mit der Steigung

* Die Halbwertskonzentration β (mol/l) ist charakteristisch für einen gegebenen Akzeptor. Der numerische Wert β gibt die Akzeptorkonzentration an, in der unter den gegebenen Bedingungen die Hälfte des gebildeten 1O_2 abgefangen wird.

$$\beta' = \frac{k_d}{k_r} + \frac{k_q^S [S]}{k_r} \quad \text{und einem Achsenabschnitt} \quad 1 + \frac{k_q^A}{k_r}.$$

Nach Literatur 114 wird Singulett-Sauerstoff in chlorierten Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid durch den Sensibilisator TPP gelöscht, wobei sich die Werte der Löschkonstanten k_q^S vom Substrat als unabhängig erweisen. RB dagegen löscht in keinem der eingesetzten Lösungsmittel ($k_q^S [S] \ll k_d$).

Lösungsmittel	$k_q^S \text{ (M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{)}$
CCl_4	$2.9 \cdot 10^7$
CHCl_3	$3.0 \cdot 10^7$
CH_2Cl_2	$1.8 \cdot 10^7$

Tab.16: Löschreaktionsgeschwindigkeitskonstanten von TPP in chlorierten Lösungsmitteln nach Literatur 56a)

Die in Tabelle 16 zusammengestellten Löschkonstanten wurden in dieser Arbeit verwendet.

V.3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Solvensabhängigkeit der Photooxygenierung von Oxazolen

Für die experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r wurde die im exp. Teil beschriebene kinetische Apparatur verwendet. Die Berechnung selbst wurde mit Hilfe eines Computerprogrammes 114) durchge-

führt. Als Sensibilisatorfarbstoffe wurden RB und TPP in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l eingesetzt. Für die Ermittlung des v_o -Wertes wurde eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung von 2,5-Dimethylfuran in den jeweiligen Lösungsmitteln verwendet.

Tabelle 17 faßt die in Methanol gemessenen β -Werte sowie die hieraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten k_r der Oxazole zusammen.

R^2	R^4	R^5	Verb.	$10^2 \cdot \beta$ (M)	$10^{-7} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	<u>49</u>	0.16	8.52
H	CH ₃	CH ₃	<u>52</u>	0.69	2.05
CH ₃	Ph	Ph	<u>25</u>	0.96	1.48
CH ₃	H	CH ₃	<u>57</u>	2.08	0.68
CH ₃	CH ₃	H	<u>54</u>	2.73	0.52
CH ₃	H	Ph	<u>37</u>	2.89	0.49
Ph	CH ₃	H	<u>31</u>	3.01	0.47
CH ₃	Ph	H	<u>35</u>	3.61	0.39
H	Ph	Ph	<u>117</u>	3.64	0.39
Ph	H	Ph	<u>42</u>	5.98	0.23
H	CH ₃	H	<u>59</u>	7.95	0.17
H	H	Ph	<u>46</u>	8.63	0.16

Tab.17: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und β -Werte der Reaktionen von Oxazolen mit Singulett-Sauerstoff in Methanol. Die Werte sind Mittelwerte aus vier unabhängigen Messungen.

Ein Vergleich dieser Werte (s. z.B. Verb. 25) mit dem von H.H.Wasserman¹⁴¹⁾ für 4-Methyl-2,5-diphenyloxazol in Methanol gemessenen ($k_r = 2.47 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) zeigt eine gute Übereinstimmung.

Die trimethylsubstituierte Verbindung 49 weist den größten k_r -Wert auf. In diesem Fall wie auch bei den Verbindungen 25 und 52 läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nur in Methanol bestimmen. Für alle anderen Lösungsmittel konnten keine β -Werte ermittelt werden, da die Lebensdauer von Singulett-Sauerstoff zu groß war und die Oxazolstartkonzentrationen aus meßtechnischen Gründen nicht weiter verringert werden konnten (Limit für $[A_0] \geq 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), so daß stets $v = v_0$ gemessen wurde.

Dagegen zeigen die di- bzw. monosubstituierten Verbindungen eine um den Faktor 20 bzw. 40 herabgesetzte Reaktivität gegenüber 49. Zur Überprüfung der Solvensabhängigkeit wurden 42 und 59 als Modellverbindungen ausgewählt und in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen. Wie aus den Tabellen 18 und 19 zu ersehen ist, ist der Einfluß der Solvenspolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an die Oxazole 42 und 59 relativ gering. Die in den Abbildungen 20 und 21 wiedergegebenen Korrelationen von Lösungsmittelpolarität und $\log k_r$ haben die Steigungen 0.73 (Abb. 20) und 0.58 (Abb. 21). Durch Anwendung der Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung¹⁴²⁾ und unter Annahme μ (4-Methyloxazol) = 1.55 D (siehe Anhang I) konnte das Dipolmoment des Übergangszustandes $\mu^\ddagger$ zu 2.44 D berechnet werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann geschlossen werden, daß die Ladungstrennung im Übergangszustand der Cycloaddition von 1O_2 an die untersuchten Oxazole nur gering ist. Dies wird auch durch Arbeiten von H.H. Wasserman (Lit. 141) unterstützt. Er untersuchte die Substituenteneffekte bei der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit 2-Aryl-4-methyl-5-phenyloxazolen (118). Hierbei ergab die Hammett-Korrelation einen ρ -Wert von -0.60.

Lösngm.	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$	$10^{-4} k_d (s^{-1})$	$10^3 \beta (M)$	$10^{-6} k_r (M^{-1}s^{-1})$	$\log k_r$
CCl_4	0.222	0.14	0.36	3.85	6.58
C_6H_6	0.232	4.20	8.05	5.18	6.71
$CHCl_3$	0.356	1.70	3.66	4.57	6.66
CH_2Cl_2	0.420	0.95	2.54	3.75	6.57
Me_2CO	0.465	3.80	2.75	13.99	7.14
$MeOH$	0.477	14.30	79.53	1.79	6.25
$MeCN$	0.480	3.30	2.12	15.74	7.20

Tab.18: Einfluß des Lösungsmittels auf die 1O_2 -Reaktion mit 59.

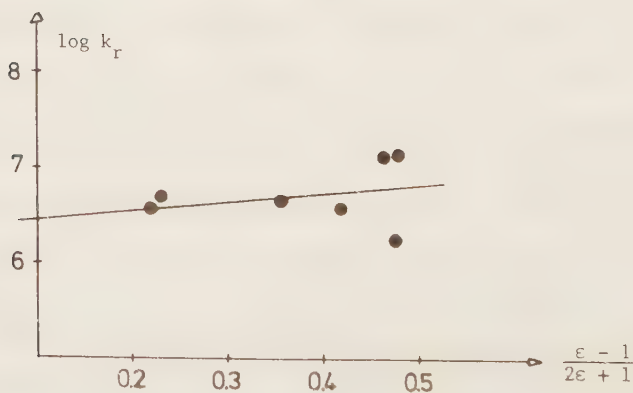


Abb.20: Korrelation der Solvenspolarität mit $\log k_r$ (Verbindung 59)

Lösgrm.	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$	$10^{-4} k_d (s^{-1})$	$10^3 \beta (M)$	$10^{-6} k_r (M^{-1} s^{-1})$	$\log k_r$
CCl_4	0.222	0.14	0.32	4.39	6.64
C_6H_6	0.232	4.20	6.49	6.43	6.80
$CHCl_3$	0.356	1.70	1.73	9.67	6.98
CH_2Cl_2	0.420	0.95	1.38	6.87	6.83
Me_2CO	0.465	3.80	3.28	11.68	7.07
$MeOH$	0.477	14.30	59.84	2.39	6.38
$MeCN$	0.480	3.30	2.13	15.67	7.19

Tab.19: Einfluß des Lösungsmittels auf die 1O_2 -Reaktion mit 42.

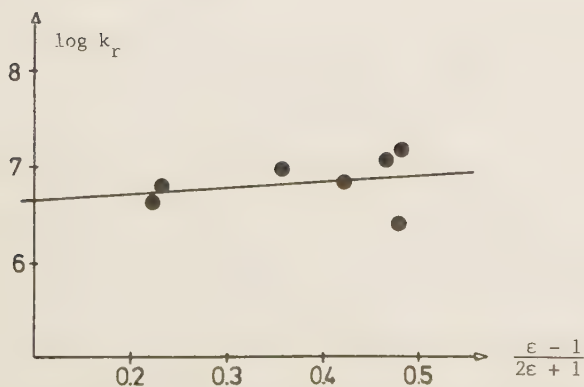
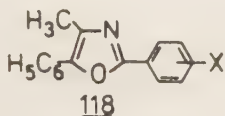


Abb.21: Korrelation der Solvenspolarität mit $\log k_r$ (Verbindung 42)

Dieser Wert liegt in einem Bereich wie er auch für andere $^1\text{O}_2$ -Reaktionen beobachtet wurde¹⁴³⁾ und spricht für eine sehr geringe Ladungstrennung an der C-2-Position der Oxazole im Übergangszustand.



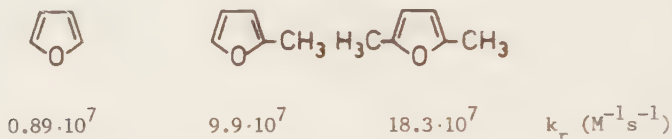
mit X = p-OCH₃; p-CH₃; p-H; p-Cl; m-Cl; p-NO₂.

V.4. Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit – ein Vergleich der k_1 -Werte mit anderen fünfgliedrigen Heterocyclen.

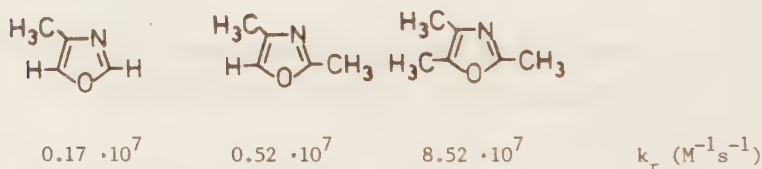
Während die Solvenspolarität nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxazole ausübt, beobachtet man innerhalb der in Tabelle 17 aufgelisteten Oxazolreihe die Abnahme des k_1 -Wertes von den tri- zu den monosubstituierten Verbindungen.

Die Auswirkung der Substituenteneffekte auf die Geschwindigkeit der $^1\text{O}_2$ -Reaktion wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.¹⁴⁴⁾ Im Einklang mit dem elektrophilen Charakter von Singulett-Sauerstoff bewirkt die Einführung von elektronenliefernden Substituenten in ein gegebenes System eine Erhöhung, die von elektronenziehenden Substituenten eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit. Hierbei können Methylgruppen die Reaktion bis zu 2 Zehnerpotenzen erhöhen.¹⁴⁵⁾ Bei den Heterocyclen ist dieser

Effekt etwas geringer. So beobachtet man z.B. bei den Furanen eine Zunahme des k_r -Wertes um den Faktor 11 (Einführung einer Methylgruppe) bzw. 20 (Einführung von zwei Methylgruppen).¹¹⁴



Die bei den Oxazolen beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 3 (eine CH_3 -Gruppe, 54) bzw. 50 (zwei CH_3 -Gruppen, 49)



zeigt somit eine gute Übereinstimmung.

Die k_r -Werte der hier untersuchten Oxazole bewegen sich in einem Bereich zwischen $8.5 - 0.17 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 2,5-Dimethyloxazol bzw. 2,4-Dimethyloxazol mit denen der entsprechenden Furane (2,5-DMF bzw. 2-Methylfuran) ergibt, daß die Furane um den Faktor 20 schneller mit $^1\text{O}_2$ reagieren als die Oxazole.

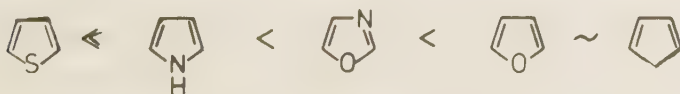
In Tabelle 20 sind zur Übersicht die k_r -Werte von einigen fünfgliedrigen heterocyclischen 1,3-Dienen zusammengestellt.

Verb.	IP (eV)	$10^2 \cdot \beta$ (M)	$10^{-7} \cdot k_r$ ($M^{-1}s^{-1}$)
Thiophen	8.87 ^{d)}	60 000 a)	$2.4 \cdot 10^{-5}$
2,5-Dimethyl- pyrrol	8.21 ^{e)}	16 a)	0.089
Cyclopentadien	8.58 ^{f)}	0.44 ^{a)}	3.25
Furan	8.90 ^{g)}	0.45 ^{a)}	3.17
		1.607 ^{b)}	0.89
2,5-Dimethyl- furan	7.96 ^{h)}	0.02 c)	51.0
		0.07 b)	18.3
Trimethyl- oxazol		0.16 i)	8.52
2,5-Dimethyl- oxazol		2.08 i)	0.68

mit a) Lit.: 146a) d) Lit.: 146c) g) Lit.: 146f)
 b) Lit.: 114 e) Lit.: 146d) h) Lit.: 146g)
 c) Lit.: 146b) f) Lit.: 146e) i) diese Arbeit

Tab.20: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und β -Werte verschiedener Heterocyclen. (In Methanol gemessen)

Die Einführung verschiedener Heteroatome in den Cyclopentadienring führt zu folgender Reaktivitätsabstufung:



So bewirkt der Ersatz einer CH_2 -Gruppe durch ein Stickstoffatom (Pyrrol) die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit, während sie durch ein Sauerstoffatom (Furan) leicht erhöht wird. Die k_r -Werte der Oxazole liegen damit übereinstimmend dazwischen.

Ein Vergleich der in Tabelle 20 aufgeführten Ionisierungspotentiale (IP) von Cyclopentadien oder Furan mit dem unreaktiven Thiophen zeigt deutlich, daß keine Korrelation zwischen k_r und IP besteht. Dagegen scheint ein Zusammenhang zwischen der Reaktivität gegenüber $^1\text{O}_2$ und dem aromatischen Charakter der Heterocyclen zu existieren. Die nach der DRE (Dewar Resonanz Energie)¹⁴⁷⁾ Methode gemessene Aromatizität von



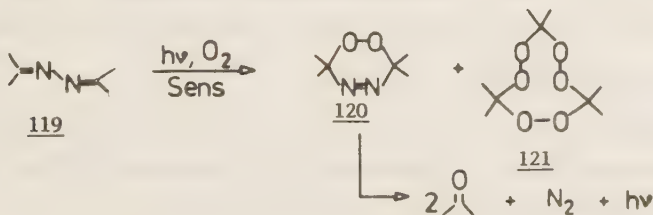
steht im Einklang mit den zunehmenden k_r -Werten.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der Fragestellung, ob auch Isoxazole bzw. fünfgliedrige Heterocyclen mit mehr als zwei Heteroatomen befähigt sind, mit Singulett-Sauerstoff zu reagieren.

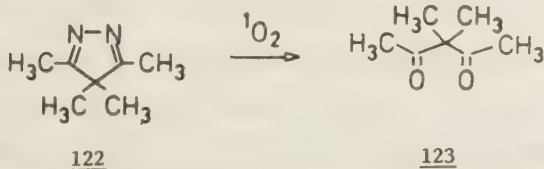
VI. Photooxygenierung von 1,3,4- und 1,2,5-Oxadiazolen
und 5-Methylisoxazol

Verbindungen, die konjugierte Systeme wie $-C=N=N=C-$ (Azine) oder $-N=C-C=N-$ (1,2-Diimine) enthalten, sind in der Lage, mit geeigneten Dienophilen 1,4-Cycloadditionsreaktionen einzugehen.¹⁴⁸⁾ Aus der Literatur sind jedoch nur wenige Beispiele bekannt, die sich mit der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung dieser Substanzklassen beschäftigen.

So erhält man nach Lechtken¹⁴⁹⁾ bei der Photooxidation von Acetonazin 119 in inerten Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CCl_4 , Aceton) und in Gegenwart von Sensibilisatoren wie Metylenblau oder TPP das thermisch instabile Tetramethyl-1,2-dioxa-4,5-diazin 120 als Hauptprodukt und geringe Mengen trimeres Acetonperoxid 121. Die Thermolyse von 120 zu Aceton und Stickstoff verläuft unter Auftreten von Chemilumineszenz.

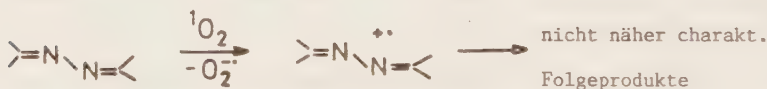


M.E.Landis et al.¹⁵⁰⁾ photooxygenierten Tetramethyl-4H-pyrazol 122 und konnten das Diketon 123 als Produkt isolieren. Dagegen konnten sie bei der Belichtung von 119 die Bildung des Diazins 120 nicht beobachten.



Die Autoren verglichen die Reaktionsgeschwindigkeit der Photooxidation von 119 und 122 und stellten fest, daß 119 unabhängig von Lösungsmittel und Sensibilisator dreimal schneller abreagiert als 122. Dieses Ergebnis ist

insofern überraschend, als Verbindung 119 bei einer konzertierten 4+2 - Cycloaddition aufgrund seiner konformativen Flexibilität langsamer reagieren sollte als 120. Da die Photooxidation von 119 wie auch von 122 durch Zugabe von DABCO bzw. β -Carotin gequenchet wird, ist anzunehmen, daß $^1\text{O}_2$ an der Reaktion beteiligt ist. Andererseits wird 119 auch durch die Zugabe von 2,6-Di-tert.-butyl-p-cresol, einem Radikalfänger, inhibiert, was auf einen radikalischen Mechanismus hinweist. Die Autoren schlagen daher unter anderem folgenden Mechanismus vor:



Im Hinblick auf diese Untersuchungen war es interessant, das Verhalten von 1,3,4- bzw. 1,2,5- Oxadiazolen gegenüber farbstoffsensibilisierten Photooxygenierungsreaktionen zu beobachten.

2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (124) und 2,5-Dimethyl-1,3,4-oxadiazol (125) sowie Furazan (126) und 3,4-Dimethyl-1,2,5- oxadiazol (127) wurden unter den in Tabelle 21 aufgeführten Bedingungen belichtet.

In keinem der Fälle konnte eine Sauerstoffaufnahme oder ^1H -NMR-spektroskopisch eine Reaktion registriert werden. Das Edukt konnte jeweils unverändert zurückgewonnen werden. Die Verbindungen erweisen sich also gegenüber Singulett-Sauerstoff als inert. Gleichzeitig zeigen die Versuche d) und e) (Tab.: 21), daß die hier eingesetzten 1,3,4-Oxadiazole auch nicht über einen Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsmechanismus abreagieren.

Wie aus der von Rehm und Weller⁴³⁾ aufgestellten Gleichung (s. Anhang II) berechnet werden kann, sollte das Oxidationspotential eines für Elektronentransfer geeigneten Reaktionspartners in Acetonitril kleiner als +2.05 V (Sens.: DCA) bzw. kleiner als +2.23 V (Sens.: DCN) sein. Übereinstimmend mit ihrer Unreaktivität wurde von Verbindung 125 ein Oxidations-

Verb.	Vers.	Lösgrm.	Sens.	Zeit (Std.)	Temp. (°C)	Durchlässigkeitsbereich (nm)
<chem>C1=NC(=O)N=C1C2=CC=CC=C2</chem>	a	CHCl ₃	TPP	2	10	> 490 [*]
	b	CH ₃ CN	RB	3	10	> 490
	c	CH ₃ CN	Me ₂ CO	3	10	> 490
	d	CH ₃ CN	DCA	3	13	> 405 [#]
	e	CH ₃ CN	DCN	3	13	> 305 ^o
<chem>C1=NC(=O)N=C1C</chem>	a	CCl ₄	TPP	5	10	> 490 [*]
	b	CHCl ₃	TPP	5	10	> 490
	c	CH ₃ CN	RB	5	10	> 490
	d	CH ₃ CN	RB	5	10	> 405 [#]
	e	CH ₃ CN	DCN	5	13	> 305 ^o
<chem>C1=NC(=O)N=C1</chem>	a	CCl ₄	TPP	4	10	> 490 [*]
	b	CHCl ₃	TPP	4	10	> 490
	c	CH ₃ CN	RB	5	10	> 490
<chem>C1=NC(=O)N=C1C</chem>	a	CCl ₄	TPP	4	10	> 490 [*]
	b	CHCl ₃	TPP	3	10	> 490
	c	CH ₃ CN	RB	3	10	> 490

*: Filterglas GG 14 (3mm; Fa.Schott; Mainz)

#: Filterlösung (2.7 g CuSO₄ · 5 H₂O; 3 g NaNO₃; 95 ml H₂O; 5 ml NH₃)

o: ohne Filter

DCA: 9,10 -Dicyan-anthracen

DCN: 1,4 -Dicyan-naphtalin

Tab.21: Reaktionsbedingungen für die Belichtung (Lichtquelle: Hg-Hochdrucklampe) der Verbindungen 124, 125, 126 und 127.

potential über 2.9 V gemessen.¹⁵¹⁾

So kann zusammenfassend gesagt werden, daß ein Elektronentransfer von 125 auf elektronisch angeregtes DCA (oder DCN) nach Rehm und Weller mit hoher Endothermie ablaufen müßte.

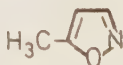


Ist aber schon ein Elektronentransfer auf DCA^* (oder DCN^*) unwahrscheinlich, so erst recht der analog dem von M.E.Landis et al.¹⁵⁰⁾ (s.S.114) vorgeschlagene Elektronentransfer von 125 auf elektronisch angeregten Sauerstoff.



Schritt II ist nur mit Verbindungen möglich, deren Oxidationspotential bei +0.5 V oder darunter liegt (s. Anhang II).

Im Zusammenhang mit der Photooxygenierung der Oxazole und der Oxadiazole wurde auch das Verhalten von 5-Methylisoxazol 128 untersucht. Auch diese Verbindung zeigt sich gegenüber Singulett-Sauerstoff als inert. (Durchgeführte Belichtungen: 128 in CDCl_3 /TPP bzw. in CH_3CN /RB, je drei Stunden.) Dagegen scheint 128 jedoch in der Lage zu sein, bei der Belichtung in



Acetonitril/ DCA (5 Std.) Sauerstoff zu absorbieren und neue bisher nicht identifizierte Produkte zu bilden. Eine Elektronen-Transfer-Photooxygenierung ist jedoch wegen des hohen Oxidationspotentials von 128 von > 2.6 V unwahrscheinlich.¹⁵¹⁾ Eventuell wird 128 direkt oder DCA-sensibilisiert in das entsprechende Oxazol umgelagert, welches dann natürlich mit $^1\text{O}_2$ reagieren sollte.

Da stickstoffhaltige Verbindungen oftmals als $^1\text{O}_2$ -Löcher fungieren, wurden die Verbindungen 125, 127 und 128 auf ihre Löschfähigkeit untersucht.

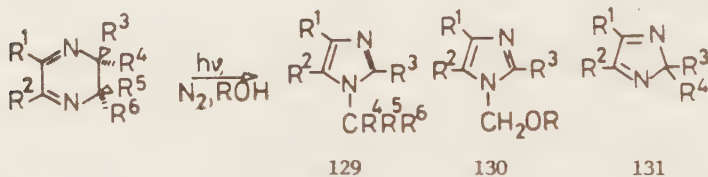
Hierzu wurde von 2-Methyl-2-buten ($8 \cdot 10^{-3}$ M) in CCl_4 ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung TPP) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_r = 3.3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\beta = 1.0 \cdot 10^{-2}$ M) bestimmt. Sowohl bei der Zugabe von 125 ($8 \cdot 10^{-2}$ M) als auch von 127 ($8 \cdot 10^{-2}$ M) oder 128 ($8 \cdot 10^{-2}$ M) konnte keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden, so daß nach den in Kapitel I.2.4. aufgeführten Gleichungen (1) und (2) die entsprechenden k_q -Werte unter $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen müssen.

Dies heißt also, daß Singulett-Sauerstoff in CCl_4 durch die Verbindungen 125, 127 und 128 nicht gelöscht wird.

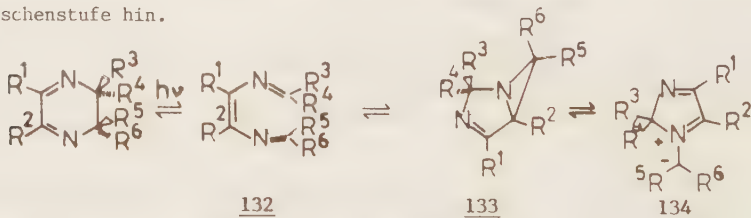
VII. Photooxygenierung von 2,3-Dihydropyrazinen

VII.1. Einführung

Die Photochemie von 2,3-Dihydropyrazinen wurde von mehreren Arbeitsgruppen untersucht.¹⁵²⁾ Hierbei fand man, daß 2,3'-Dihydropyrazine bei der Bestrahlung in polaren Lösungsmitteln (N_2 -Atmosphäre) meist entweder zu den Imidazolen 129, 130 oder zu den Isoimidazolen 131 umlagern.

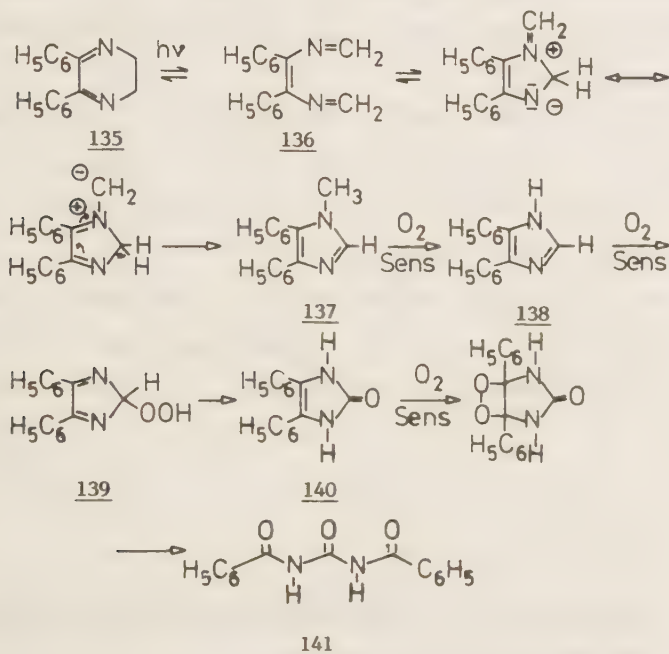


Für den Ablauf der Umlagerung werden mehrere Zwischenstufen (132, 133, 134) diskutiert, von denen jedoch nur das En-diimin 132 in einigen Fällen bei tiefen Temperaturen isoliert werden konnte.^{152b)} Allerdings deuten die Versuche von Padwa et al.^{152a)} auch auf Verbindung 133 als eine potentielle Zwischenstufe hin.



Die bisher einzige Untersuchung der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung wurde von Bhat et al.¹⁵³⁾ durchgeführt. Die Autoren erhielten bei der Belichtung von 2,3-Dihydro-5,6-diphenylpyrazin 135 (450-Wattlampe, O_2 -Atmosphäre, Quarzglasapparatur) in einem Gemisch aus Benzol und Methanol und RB als Sensibilisator als einziges Produkt 22% 1,3-Dibenzoylharn-

stoff 141 und schlugen den in Schema 14 aufgezeichneten Reaktionsmechanismus vor.



Schema 14: Reaktionsmechanismus der Photooxygenierung von 135 nach Literatur 153 .

Demnach soll analog der oben beschriebenen photochemischen Umlagerung 1-Methyl-4,5-diphenyl-imidazol 137 als Zwischenprodukt entstehen, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu 138 demethyliert wird. Anschließende Photooxygenierung und Umlagerung ergibt das Imidazolon-

derivat 140, das weiter zum Endprodukt 141 reagiert. Übereinstimmend mit dem vorgeschlagenen Mechanismus erhielten die Autoren bei einer unabhängig durchgeführten Photooxygenierung von 137 und 138 ebenfalls 141 als einziges Endprodukt.

Bei der hier beschriebenen Umsetzung handelt es sich also nicht um die Photooxygenierung des Dihydropyrazins 135, sondern aufgrund der unter den gegebenen Bedingungen photochemisch bewirkten Umlagerung von 135 um die Photooxygenierung des Imidazols 137 bzw. 138.

Die folgenden Untersuchungen beschäftigen sich mit der Fragestellung, ob 2,3-Dihydropyrazine unter Ausschluß von kurzwelligem Licht ($\lambda > 380$ nm) nicht auch direkt photooxygeniert werden können.

VII.2. Untersuchung der Reaktionsbedingungen für die photochemische Umsetzung der 2,3-Dihydropyrazine

Da die Absorptionsmaxima ($n \rightarrow \pi^*$) für 5,6-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin (135) und 5,6-Dimethyl-2,3-dihydropyrazin (142) in verschiedenen Lösungsmitteln zu $\lambda_{\max} = 350$ bis 378 nm (135) und $\lambda_{\max} = 335$ bis 350 nm (142) gemessen wurden^{152a,b}, wurden Belichtungsbedingungen ($\lambda > 380$ nm) gewählt, die eine photochemisch induzierte Gerüstumlagerung ausschließen.

Zur genaueren Untersuchung wurden 135, 142 und 5-Methyl-6-phenyl-2,3-dihydropyrazin (143) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen belichtet (siehe Tabelle 22).

Verb.	λ (nm)	Zeit (Std.)	Sens.	Losgm.	Atm.	Umsetzung
<u>142</u> 	> 380	6	--	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 380	7	--	CH ₃ CN	O ₂	--
	> 300	3	Bzp	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 380	6	--	CH ₃ OH	N ₂	--
	> 405	3	DCA	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 490	2,5	--	Me ₂ CO	O ₂	--
	> 490	3	TPP	CCl ₄	N ₂	--
	> 490	4	RE	Me ₂ CO	N ₂	--
<u>143</u> 	> 380	4	--	CH ₃ CN	O ₂	--
	> 380	6	--	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 300	3	Bzp	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 405	3	DCA	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 490	3	TPP	CHCl ₃	N ₂	--
	> 490	3	RE	Me ₂ CO	N ₂	--
<u>135</u> 	> 380	3	--	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 380	4	--	CH ₃ CN	O ₂	--
	> 300	3	Bzp	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 405	2	DCA	CH ₃ CN	N ₂	--
	> 490	3	TPP	CCl ₄	N ₂	--
	> 490	3	RE	Me ₂ CO	N ₂	--

Tab. 22: Belichtungen von 135, 142 und 143 unter verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Sowohl bei der Belichtung von 135, 142 und 143 ohne Sensibilisator unter Stickstoff- oder Sauerstoff-Atmosphäre, als auch bei der Belichtung unter Stickstoffatmosphäre in Gegenwart eines Sensibilisators wie RB, TPP, 9,10-Dicyan-anthracen (DCA) oder Benzophenon (Bzp) konnten die 2,3-Dihydropyrazine in der Regel quantitativ zurückgewonnen werden. Bei Belichtungsdauern über vier Stunden war leichte Polymerbildung zu beobachten. Somit war sichergestellt, daß unter den bei uns gegebenen apparativen Bedingungen die photochemische Umlagerung der Dihydropyrazine zu Imidazolen ausgeschlossen werden kann.

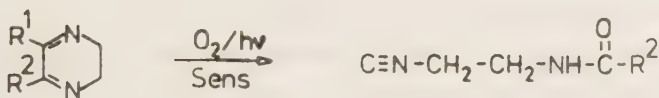
VII.3. Ergebnisse der farbstoffsensibilisierten Photooxygenierung

VII.3.1. Die Photooxygenierungsprodukte

Bei der Belichtung von 5,6-Dimethyl-2,3-dihydropyrazin (142) sowie von 5-Methyl-6-phenyl-2,3-dihydropyrazin (143) in Acetonitril in Gegenwart von RB und Sauerstoff bei +11°C wird ein Moläquivalent Sauerstoff aufgenommen. Nach Aufarbeitung der Belichtungslösungen wurden aus der Umsetzung von 142 55% N-Acetyl-amin-2-ethylisocyanid (144) bzw. aus der Umsetzung von 143 49% N-Benzoyl-amin-2-ethylisocyanid (145) isoliert.

Dagegen konnte bei den Photooxygenierungsversuchen von 5,6-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin 135 in CCl_4 (Sens.: TPP), CHCl_3 (Sens.: TPP) sowie in Acetonitril (Sens.: RB) oder Aceton (Sens.: RB) keine Sauerstoffaufnahme

registriert werden. 135 wurde jeweils quantitativ zurückgewonnen.



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$	<u>142</u>	<u>144</u>
$\text{R}^1 = \text{CH}_3 \quad \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	<u>143</u>	<u>145</u>
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$	<u>135</u>	---

Die Konstitutionsbestimmung der Isocyanide 144 und 145 erfolgte mit Hilfe der im Folgenden kurz diskutierten spektroskopischen Daten:

Das Vorliegen einer Isonitril-Verbindung wird im Wesentlichen durch die IR- und ^{14}N -NMR-Spektren von 144 und 145 bestätigt. So liegen allgemein die IR-Absorptionsfrequenzen von Isonitrilen in einem Bereich zwischen 2165 und 2110 cm^{-1} .¹⁵⁴⁾ Damit übereinstimmend treten im IR-Spektrum von 144 starke Absorptionsbanden bei 2150 und 2158 cm^{-1} auf, während im IR-Spektrum von 145 die für Isonitrile typische Bande bei 2153 cm^{-1} auftritt. Ebenfalls konform mit den Literaturdaten¹⁵⁵⁾ absorbieren 144 bzw. 145 im ^{14}N -NMR-Spektrum bei -209.0 bzw. -209.4 ppm .

Die Elementar- und Molekularanalyse von 144 ergaben, daß es sich bei dem Produkt um eine Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ handelt. Aus der Elementaranalyse von 145 konnte die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ ermittelt werden. Dies deutet darauf hin, daß in beiden Fällen bei dem Photooxygenierungsprozeß eine Methylgruppe von den Edukten 142 bzw. 143 (eventuell in Form von Formaldehyd) abgespalten wird.

Entsprechend der erhaltenen Summenformel beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum von 144 (Abbildung 22) nur mehr ein Methylsignal bei 1.98 ppm. Ebenso stimmt das hieraus ermittelte Integrationsverhältnis 3 : 4 : 1 mit der vorgeschlagenen Struktur 144 überein. Das von Verbindung 145 erhaltene ^1H -NMR-Spektrum verhält sich dazu analog (siehe exp. Teil).

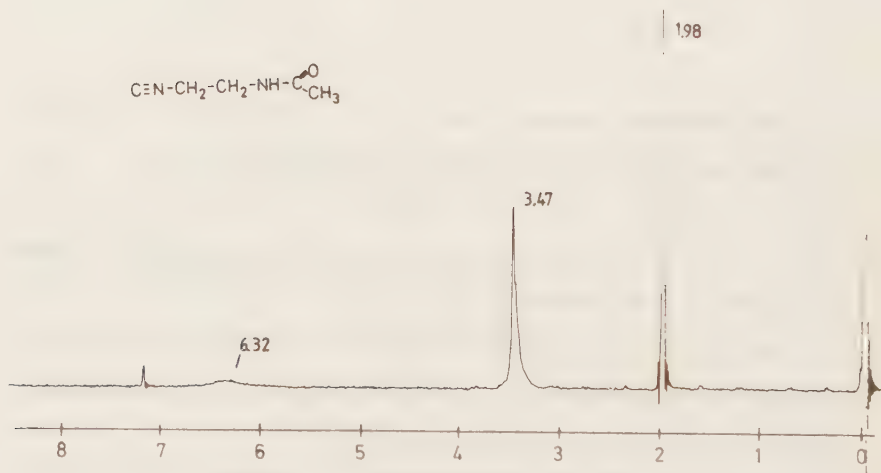


Abb.22: ^1H -NMR-Spektrum von 144 in CDCl_3 .

Besonders aufschlußreich erwiesen sich die ^{13}C -NMR-Spektren. Als repräsentatives Beispiel ist das Spektrum von Verbindung 144 in Abbildung 23

bildlich aufgeführt.

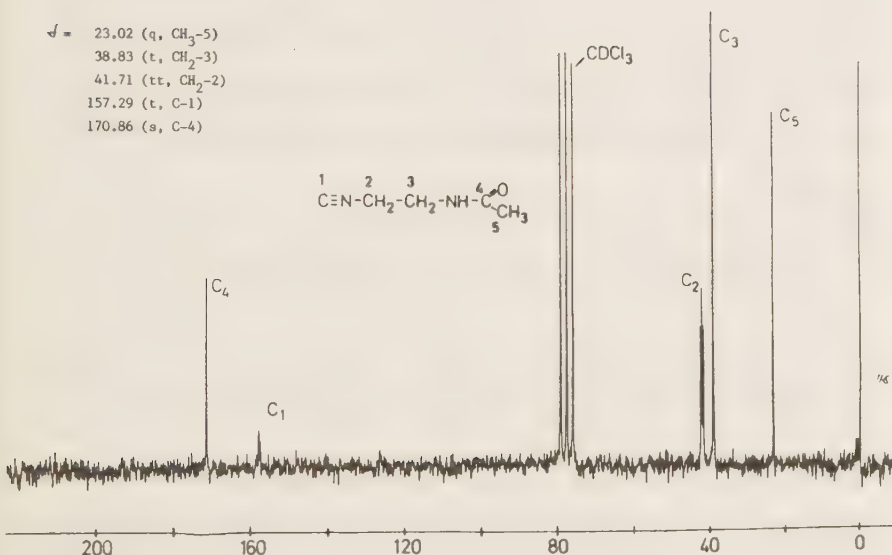
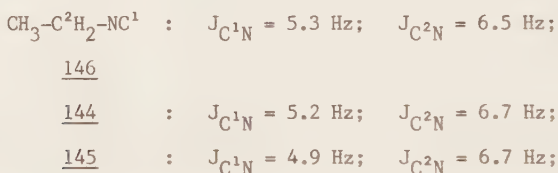


Abb.23: ¹³C-NMR-Spektrum von 144 in CDCl₃ (¹H-entkoppelt).

Hierbei sei erwähnt, daß Isonitrile im allgemeinen im ¹³C-NMR-Spektrum in einem Bereich zwischen 150 und 157 ppm absorbieren und aufgrund der ¹³C-¹⁴N-Kopplung als Besonderheit die Aufspaltung des NC-Signales in Triplets zeigen.⁹⁵⁾

Dementsprechend beobachtet man im Protonenentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum von 144 sowohl die Aufspaltung bei 157.29 ppm (C≡N-) zu einem Triplett

als auch die Aufspaltung der am Isocyanid-N-sitzenden CH_2 -Gruppe bei 41.71 ppm zu einem Triplett. In Analogie zeigt das protonenentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum die für das Isonitril 145 erwartete Aufspaltung bei 41.65 ppm ($=\text{N}-\text{CH}_2-$) und bei 157.44 ppm ($\text{C}=\text{N}-$) zu je einem Triplett. Weiterhin zeigt ein Vergleich der $^{13}\text{C}^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstanten von 144 und 145 mit der schon literaturbekannten Verbindung 146 eine gute Übereinstimmung.¹⁵⁵⁾



Das Vorliegen einer N-Acetylgruppe bei Verbindung 144 wird einmal durch die im ^{13}C -NMR-Spektrum auftretenden Signale bei 23.02 (q) und bei 170.86 (s; $-\text{NH}-\text{CO}-$) ppm und zum anderen durch die im IR-Spektrum auftretenden Amid I- und Amid II-Banden (1675 ; 1653 ; 1558 cm^{-1}) sowie durch die Banden bei 3260 und 3077 cm^{-1} ($-\text{NH}-\text{CO}-$) unterstützt. Ebenfalls im Einklang mit einer Amid-Verbindung beobachtet man für 145 im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Absorptionssignal bei 168.04 ppm sowie im IR-Spektrum die für Amide charakteristischen Banden bei 1651 , 1642 und 1558 cm^{-1} .

Eine weitere Bestätigung der Strukturen von 144 und 145 bieten die Massenspektren, deren Fragmentierungsmuster zusammen mit dem Molekülpeak die Zusammensetzung widerspiegeln (s. exp. Teil).

Wird nach der Photooxygenierung von 142 nur das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht, so enthält das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den Signalen des Isocyanids 144 noch zusätzliche Signale bei 2.18 (s); 3.62 (m) und 4.86 (m) ppm, die sich annähernd wie 3 : 4 : 2 verhalten. Eine genaue Aussage ist leider nicht möglich, da die Signale sehr breit sind und sich teilweise mit denen des Isocyanids 144 überschneiden.

Auch bei der Belichtung von 143 kann in einigen Fällen die Bildung eines Nebenproduktes ($^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 3.70 (m, 4H); 4.80 (m, 2H); 7.00-7.50 (m, 5H)) beobachtet werden.

Da diese Produkte jedoch weder destillativ noch chromatographisch isoliert bzw. identifiziert werden konnten, wurden zur Überprüfung folgende Versuche durchgeführt:

1) Bei der Photooxygenierung einer $1.6 \cdot 10^{-1}$ molaren Lösung 142 in CDCl_3 und TPP als Sensibilisator bei $+11^\circ\text{C}$ wurden während der Belichtung kontinuierlich Proben entnommen und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Hierbei beobachtete ich die Abnahme des Eduktes 142 unter gleichzeitiger Bildung bzw. Zunahme beider Produkte (Tabelle 23).

Belichtungsdauer	Produktverhältnisse		
	<u>142</u>	<u>144</u>	unkb. Verb.
*	85%	11%	4%
40 min	70%	22%	8%
1 Std. 10 min	54%	26%	20%
2 Stunden	35%	32%	33%
4 Stunden	11%	44%	45%
5 Std. 20 min	—	48%	52%
* 1. Probe wurde nach 0.15 Mol O_2 -Aufnahme pro Mol <u>142</u> entnommen.			

Tab. 23: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Produktverhältnisse während der Belichtung von 142 in CDCl_3 .

2) Eine $2 \cdot 10^{-1}$ molare Lösung von 142 in einem Gemisch aus $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ und TPP als Sensibilisator wurde bei tiefen Temperaturen belichtet. Während bei einer Temperatur von -50°C und einer Belichtungsdauer von sieben Stunden keine Sauerstoffaufnahme registriert werden konnte (laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lag das unveränderte Edukt vor) konnte bei -20°C und einer Belichtungsdauer von 14 Stunden wieder die Umsetzung zu dem gleichen Produktgemisch beobachtet werden.

3) Verbindung 142 wurde in Acetonitril und in Gegenwart von RB als Sensibilisator bei $+11^\circ\text{C}$ bis zur vollständigen Umsetzung photooxygeniert. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand mit CDCl_3 versetzt und als Standard Benzol zugegeben. In einem gut abgeschlossenen NMR-Rohr wurde diese Probe $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht, wobei die Probe bis auf die erste Messung bei $+50^\circ\text{C}$ thermostatisiert wurde.

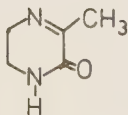
Zeit	<u>144</u>	unk. Verb.	Faktor
1) RT	62%	38%	1.63
2) 30 min	64%	36%	1.81
3) 1 Std. 14 min	66%	34%	1.94
4) 1 Std. 34 min	68%	32%	2.16
5) 5 Std. 8 min	70%	30%	2.39
6) 17 Std. 28 min	73%	27%	2.78
7) 19 Std. 53 min	75%	25%	3.05
8) 23 Std. 13 min	80%	20%	3.93
9) 38 Std. 48 min	82%	18%	4.67
10) 44 Std. 50 min	86%	14%	6.14

Tab.24: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Produktverhältnisse einer bei 50°C thermostatisierten Probe des Produktgemisches aus der Umsetzung von 142 in CDCl_3 .

Wie aus Tabelle 24 zu entnehmen ist, scheint sich die unbekannte Komponente in das Isocyanid 144 umzuwandeln. Im ^1H -NMR-Spektrum sind keine weiteren Signale sichtbar. Gegen Ende der Versuchsreihe (nach ca. 35 Stunden) tritt Polymerbildung auf. Als Hauptkomponente bleibt jedoch 144 erhalten.

4) Ein aus der Belichtung von 142 erhaltenes Produktgemisch (67% 144, 33% unbekannte Verbindung) wurde in CDCl_3 aufgenommen und in einem NMR-Rohr (Stickstoffatmosphäre) sechs Stunden bei Raumtemperatur belichtet. Innerhalb dieser Zeit konnte keine Veränderung des Produktgemisches beobachtet werden.

5) Die erste Vermutung, daß es sich bei der unbekannten Verbindung um das 3-Methyl-5,6-dihydro-2(1H)-pyrazinon 147 handelt, erwies sich als falsch. Die spektroskopischen Daten der nach Literatur 156 unabhängig synthetisierten Verbindung 147 zeigten keine Übereinstimmung mit denen der unbekannten Substanz.



147

Somit scheint es sich bei der unbekannten Verbindung nach den Versuchen 1) und 2) um ein Sekundärphotooxygenierungsprodukt zu handeln, das thermisch labil (Versuch 3)), andererseits photostabil (Versuch 4)) ist. Die Thermolyse führt sowohl zu polymerem Material als auch zur teilweisen Bildung des Isocyanids 144.

Weiterhin scheint es sich bei der Bildung des Nebenproduktes um eine spezifische Reaktion der 5- und/ oder 6-methylierten 2,3-Dihydropyrazine zu handeln, da auch bei der Umsetzung von 143 ein entsprechendes Produkt beobachtet wird.

Während allerdings bei der Umsetzung von 143 vorwiegend das Isocyanid 145 entsteht (Nebenprodukt bildet sich zu maximal 30%), beobachtet man bei der Umsetzung von 142 im allgemeinen eine 1:1 Mischung von 144 : unbekannter Verbindung.

Die einzelnen Produktverhältnisse sind, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, leicht lösungsmittelabhängig.

VII.3.2. Photooxygenierung in verschiedenen Lösungsmitteln

142 wie auch 143 wurden in verschiedenen Lösungsmitteln in Gegenwart von Sauerstoff und einem Sensibilisator photooxygeniert. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe, wobei ein Filterglas für den Ausschluß von Wellenlängen kürzer 490 nm sorgte. In allen Fällen konnte bei der Belichtung von 142 und 143 eine Sauerstoffaufnahme registriert werden, die abhängig vom Lösungsmittel bei einem Moläquivalent O_2 oder darunter lag. Reaktionslösungen, bei denen weniger als ein Äquivalent Sauerstoff verbraucht wurde, enthielten entsprechende Mengen des nicht umgesetzten Eduktes.

Der Beginn der Sauerstoffaufnahme ist zeitlich verzögert und variiert je nach verwendetem Solvens zwischen fünf und zehn Minuten. Die Photooxygenierung selbst verläuft zu Beginn sehr langsam und wird nach einer Induktionsperiode von ca 10 bis 25 Minuten schneller.

Während sich die Produktverhältnisse bei der Umsetzung von 143 vom Solvens unabhängig erweisen (Nebenproduktbildung variiert zwischen 0 und 30%), beobachtet man bei der Umsetzung von 142 eine Lösungsmittelabhängigkeit. Hierbei erwies sich Tetrachlorkohlenstoff als ungeeignetes Solvens, da bei keiner der Belichtungen von 142 in CCl_4 und TPP als Sensibilisator eine vollständige Sauerstoffaufnahme erzielt werden konnte. Dementsprechend wurden nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung bis zu 50% Edukt zurückgewonnen. Die Photooxygenierungsprodukte sind in CCl_4 unlöslich und fallen während der Belichtung als zäher brauner Niederschlag im Reaktionskolben aus. Bei der Belichtung von 143 in CCl_4 / TPP wurde hauptsächlich polymeres Material isoliert.

Bessere Ergebnisse erhält man bei der Photooxygenierung von 142 in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 und TPP als Sensibilisator. Allerdings findet auch hier nicht immer vollständige Umsetzung statt. In einigen Fällen lagen in der Reaktionslösung noch 10 bis 20% Edukt vor.

Dagegen verläuft die Photooxygenierung von 142 und 143 in Aceton oder Acetonitril und Rose Bengal als Sensibilisator quantitativ zu den oben beschriebenen Produkten.

Weiterhin werden 142 oder 143 in Acetonitril auch mit Sensibilisatoren wie DCA ($\lambda > 405 \text{ nm}$) oder Benzophenon ($\lambda > 305 \text{ nm}$) in Gegenwart von Sauerstoff zu den gleichen Produkten photooxygeniert.

In Tabelle 25 sind zur Übersicht die einzelnen Reaktionsbedingungen der in verschiedenen Lösungsmitteln und Sensibilisatoren durchgeführten Photooxygenierungen von 142 und 143 zusammengefaßt.

Lösgm.	Sens (Konz.in mol/l)	Aufnahmebe- ginn nach	Induktions- periode	durchschn. Be- lichtungsdauer	Komponentenverteilung *		
					<u>142</u>	<u>144</u>	unb. Verb.
A)							
^o CCl ₄	TPP (5·10 ⁻⁴)	20 min	25 min	5 Std.	50%	20%	30%
^o CHCl ₃	TPP (5·10 ⁻⁴)	20 min	9 min	4 Std.	10%	42%	48%
CHCl ₃	TPP (5·10 ⁻⁴)	10 min	8 min	4 Std.	--	44%	56%
CH ₂ Cl ₂	TPP (5·10 ⁻⁴)	20 min	10 min	4 Std.	20%	50%	30%
^o Aceton	RB (5·10 ⁻⁴)	12 min	18 min	1 Std. 30 min	--	32%	68%
^o CH ₃ CN	RB (5·10 ⁻⁴)	5 min	8 min	1 Std. 40 min	--	63%	37%
CH ₃ CN	DCA (2·10 ⁻⁴)	5 min	2 min	2 Std.	--	55%	45%
CH ₃ CN	Ph ₂ CO (4·10 ⁻¹)	30 min	-----	7 Std.	44%	49%	7%

B)

					<u>143</u>	<u>145</u>	unb. Verb.
^o CH ₃ CN	RB (5·10 ⁻⁴)	15 min	5 min	3 Std.	--	90%	10%
^o Aceton	RB (5·10 ⁻⁴)	-----	30 min	2 Std.	--	80%	20%
CH ₃ CN	DCA (2·10 ⁻⁴)	20 min	25 min	2 Std.	--	70%	30%

* ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Produktverteilung

o Es handelt sich hierbei um Durchschnittswerte aus je 4 Messungen

Tab.25: Photooxygenierung von 142 (A) und 143 (B) (4 10⁻² molar) bei +11°C in verschiedenen Lösungsmitteln.

VII.4. Mechanistische Untersuchungen

Die bei der Photoxygenierung der 2,3-Dihydropyrazine zeitlich verzögerte Sauerstoffaufnahme und die Beobachtung einer Induktionsperiode ließen gewisse Zweifel aufkommen, ob es sich hierbei um eine reine Singulett-Sauerstoffreaktion handelt. Auch die stark herabgesetzte Reaktivität der 2,3-Dihydropyrazine in CCl_4 und TPP oder DCA als Sensibilisator läßt sich nicht ganz mit einer $^1\text{O}_2$ -Reaktion in Einklang bringen.

Als alternative Möglichkeit bietet sich ein radikalisch ablaufender Photooxygenierungsprozeß an.

Um zwischen einer Autoxidationsreaktion über freie Radikale und der Singulett-Sauerstoffreaktion unterscheiden zu können, wurde 142 in Acetonitril/ RB einmal in Gegenwart von DABCO, einem Singulett-Sauerstofflöcher, und einmal in Gegenwart von 2,4,6-Tri-t-butylphenol 148, einem Radikalfänger, photooxygeniert.

Der Zusatz von 0.02 M DABCO verringert die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme um den Faktor 20 und bei Zusatz von 0.03 M DABCO konnte auch nach einer Belichtungsdauer von fünf Stunden keine Sauerstoffaufnahme registriert werden. Setzt man weiterhin einer gerade ablaufenden Photooxygenierungsreaktion von 142 oder 143 0.03 M DABCO zu, so wird die Reaktion ebenfalls vollständig inhibiert.

Dagegen wird bei Zugabe von 0.03 M Tri-t-butylphenol zu einer 0.03 M Lösung von 142 keine Löschung beobachtet. Insgesamt werden bei dieser Reaktion zwei Moläquivalente O_2 verbraucht, da 148 ebenfalls mit einem Molekül $^1\text{O}_2$ zu 2,4,6-Tri-t-butyl-4-hydroperoxy-2,5-cyclohexandion 149¹⁵⁷⁾ reagiert. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Belichtungslösung ist zu entnehmen,

daß neben 148 die üblichen Produkte (ohne Veränderung der Produktverhältnisse) vorliegen.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die Produktbildung der Photooxygenierung der 2,3-Dihydropyrazine nicht über einen Autoxidationsmechanismus ablaufen kann. Singulett-Sauerstoff scheint jedoch, wie die Löschversuche mit DABCO ergaben, eine entscheidende Rolle zu spielen.

Die bereits bei den Oxadiazolen (s. Kap. VI) diskutierte Möglichkeit eines Elektronen-Transfers vom Donor auf $^1\text{O}_2$ ist auch hier aufgrund der gemessenen Oxidationspotentiale von 142 ($E^{\text{ox}} = 1.84 \text{ V}$), 143 ($E^{\text{ox}} = 1.86 \text{ V}$) und 135 ($E^{\text{ox}} = 2.09 \text{ V}$) auszuschließen.

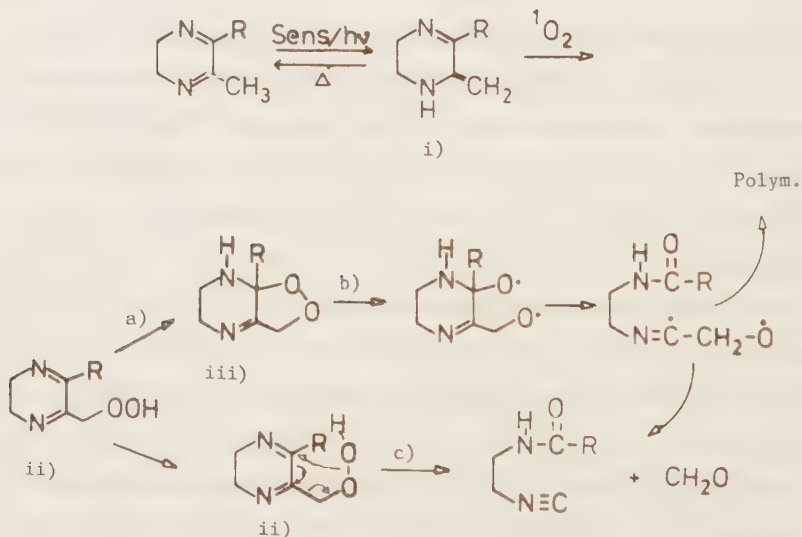
Zur Klärung der zeitlich verzögerten Sauerstoffaufnahme wurden unter der Annahme, daß die Photooxygenierung der 5- und/ oder 6-methylierten 2,3-Dihydropyrazine nicht in einem Schritt abläuft, sondern zuerst in einem langsamen Schritt durch Einwirkung von Licht und Sensibilisator eine Zwischenstufe erzeugt wird, die dann mit $^1\text{O}_2$ weiterreagiert, folgende Versuche durchgeführt.

142 wurde unter normalen Bedingungen bis zum Beginn der Sauerstoffaufnahme belichtet und die Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei konnten keine neuen Signale beobachtet werden. Die Konzentration des Zwischenproduktes liegt also unter der Erfassungsgrenze.

In einem zweiten Versuch wurde 142 wiederum bis zum Anspringen der Reaktion gebracht und dann die Belichtung für eine Stunde unterbrochen (die Sauerstoffaufnahme bricht ebenfalls sofort ab). Bei Wiederaufnahme der Belichtung wird erneut die Verzögerungs- und Induktionsperiode registriert. Das postulierte Zwischenprodukt muß also in einer Dunkelreaktion wieder zum Edukt 142 zurückreagieren.

Die Rolle des Sauerstoffes im Initiatorschritt bleibt ungeklärt. Während für die Produktbildung selbst natürlich Sauerstoff notwendig ist (die DABCO-Versuche legen nahe, daß es sich hierbei um elektronisch angeregten Sauerstoff handelt), ist für die Initiierungsreaktion auch der Ablauf über eine photosensibilisierte Umlagerung denkbar. (Die direkte Anregung der Edukte ist ausgeschlossen.)

Eine Möglichkeit hierbei ist die Bildung von i) aus 142 oder 143 durch eine Imin-Enamin-Umlagerung.



Diese Verbindung kann nun mit Singulett-Sauerstoff im Sinne einer En-Reaktion zum Allylhydroperoxid ii) abreagieren. Ausgehend von ii) ist nun über einen Cyclisierungsschritt die Bildung von iii) denkbar, das durch

nachfolgende Homolyse der Peroxybindung und Abspaltung von Formaldehyd zum Endprodukt führt. Andererseits wäre aber auch der direkte Zerfall von ii) zum Isonitril (144 oder 145) vorstellbar.

Der Reaktionsablauf über iii) basiert auf der Vermutung, daß es sich bei dem Dioxolan um das bisher nicht identifizierte zweite Photooxygierungsprodukt handelt, das unter den gegebenen photochemischen Bedingungen stabil ist, durch Thermolyse (Weg b)) jedoch langsam in das Isocyanid (+ Polym.) umgewandelt wird. Die für die unbekannten Komponenten beobachteten ^1H -NMR-Daten (s.S. 127) sind mit der Struktur iii) vereinbar.

Um die Richtigkeit des hier vorgeschlagenen Reaktionsweges zu beweisen, sind jedoch weitere Versuche, allen voran die Isolierung der unbekannten Verbindungen, notwendig.

Die Photooxygierung der in 5- und/ oder 6-methylierten 2,3-Dihydropyrazine öffnet somit einen neuen Weg zur Darstellung von Isocyaniden. Hierbei wäre es interessant festzustellen, ob diese Reaktion auch auf größere Ringsysteme bzw. offenkettige Systeme, die die 1,4-Diazineinheit tragen, übertragbar ist.

VIII. EXPERIMENTELLER TEIL

VIII.1. Allgemeines

VIII.1.1. Physikalische Meßgeräte

Für die Aufnahmen der NMR-Spektren wurden folgende Spektrometer verwendet:

^1H -NMR-Spektrometer: Varian EM 360 für Messungen bei Raumtemperatur, Bruker WP 80 für Messungen bei Raum- und Tieftemperatur.

Lösungsmittel: CDCl_3 oder CCl_4 bzw. bei tiefen Temperaturen $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$. Tetramethylsilan als internen Standard.

^{13}C -NMR-Spektrometer: Bruker WP 80, Varian XL 100 für Messungen bei Raum- und Tieftemperaturen. Lösungsmittel: CDCl_3 bzw. $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ mit TMS als internen Standard.

Die chemischen Verschiebungen sind jeweils in ppm auf der δ -Skala angegeben.

Für die ^{14}N -NMR-Spektren wurde ein Bruker WP 200, PFT-NMR-Spektrometer verwendet. Die Messungen erfolgten in CDCl_3 gegen NaNO_3 (1 M in H_2O) als externen Standard. Die Verschiebungen relativ zum Standard zu hohem Feld tragen negatives Vorzeichen, zu tiefem Feld positives Vorzeichen.

Massenspektrometer: AEI MS 902

IR-Spektrometer: Leitz Modell III, Perkin Elmer 125.

Osmometer: Mechrolab Modell 301 A

Die Redoxpotentiale wurden durch cyclische Voltammetrie (CV-1B, BAS-System) an einer Platin-Elektrode gegen eine Silber/ Silberchlorid-Elektrode (0.3 M) in Argon gesättigtem Acetonitril gemessen. Als Leitsalz diente Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (0.1 M). Es wurden verschiedene Vor-

schubgeschwindigkeiten (100 mV/s; 200 mV/s; 300 mV/s; 400 mV/s) eingestellt. Die hierbei pro Vorschubgeschwindigkeit erhaltenen Minima wurden durch eine Gerade miteinander verbunden und die Extrapolation der Geraden auf die Grundlinie ergab das entsprechende Potential. Die Probenkonzentration betrug $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Das Instrument wurde mit 1,3,5-Trimethoxybenzol (Oxidationspotential 1.49 V), geeicht. Alle gemessenen Substanzen ergaben irreversible Oxidationssignale.

VIII.1.2. Die Belichtungsapparaturen

VIII.1.2.1. Die kinetische Apparatur

Die für diese Arbeit verwendeten kinetischen Apparaturen sind analog der von H.Paur entwickelten aufgebaut. Die genauen Details sind in seiner Dissertation¹⁵⁸⁾ ausführlich beschrieben. Im Folgenden soll nur noch einmal kurz das Prinzip erläutert werden.

Die Messungen werden in einer gasdicht verschlossenen Apparatur durchgeführt, in der sich automatisch der äußere Luftdruck einstellt, indem der verbrauchte Sauerstoff aus der Vorratsbürette ersetzt wird. Ein Niveaugefäß A wird nach dem Prinzip der handbetriebenen Gasbürette, entsprechend dem Gasverbrauch der Reaktion, durch einen Spindelmechanismus angehoben und ersetzt den bei der Oxidation verbrauchten Sauerstoff bei konstantem Druck. Das wassergefüllte Niveaugefäß ist mit einem Gewindearm an der Spindel, die von einem Getriebemotor gedreht wird, befestigt. Die der Büettenlänge entsprechende Meßstrecke ist durch zwei Endabschalter begrenzt, die verstellbar befestigt sind. So können je nach Bedarf unterschiedlich dimensionierte Gasbüetten eingesetzt werden.

Mit einem am Gewindearm angebrachten Kontakthebel wird von dem zur Spindel und Bürette parallel stehenden Widerstand (ca. 6000 Windungen Konstantdraht 0.2 mm) eine der jeweiligen Büettenfüllung proportionale Spannung abgegriffen. Diese Spannung wird auf einem nachgeschalteten Flachsreiber registriert. Durch Eichung erhält man den Umrechnungsfaktor von cm Schreiberpapier auf ml O_2 .

Ein optoelektronischer Kontaktgeber steuert die Nachführvorrichtung. Im Falle eines Gasverbrauches baut sich in der geschlossenen Apparatur ein geringer Unterdruck auf, der ein Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels in der Gasbürette und im U-Manometer bewirkt. Dadurch wird der Kontakt der am Manometer befindlichen Lichtschranke unterbrochen. Durch ein nachgeschaltetes Relais wird der Getriebemotor eingeschaltet, der durch Nachfahren des Niveaugefäßes den Unterdruck wieder ausgleicht. (s.Abb.:24)

VIII.1.2.2. Reaktionsgefäß und Lichtquelle

Zur Ermittlung der kinetischen Daten wurde die von A.Griesbeck¹¹⁴⁾ entwickelte Belichtungszelle (Füllvolumen 25 ml) verwendet. Die gesamte Meßanordnung, d.h. Meßzelle, Rückflußkühler und Gasbürette wird mit einem JULABO P-Thermostat auf $+13 \pm 0.1^{\circ}C$ gekühlt. Als Lichtquelle diente eine 150-Watt-Halogenlampe (Philips) in einem Diaprojektor. Der Wellenlängenbereich wurde mit einem HAMA-Bandenfilter zwischen 500 und 600 nm eingestellt.

Mit dem von mir entwickelten Belichtungsgefäß (Füllvolumen 25 ml) können kinetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. (Abb. 25). Ein zwischen der inneren Zelle und dem Kühlmantel evakuiertes Sichtfenster, durch das das Licht eingestrahlt wird, gewährleistet auch

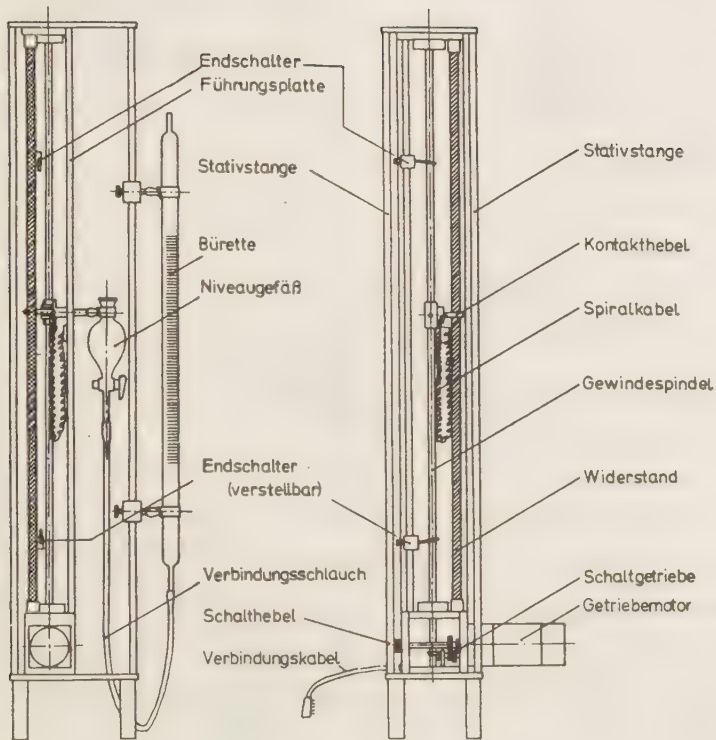


Abb.24a: Nachführvorrichtung für die Gasbürette (nach Lit. 158).

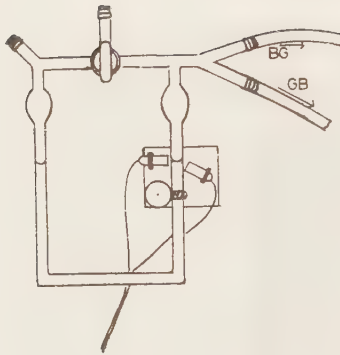


Abb.24b: U-Manometer mit
Lichtschranke

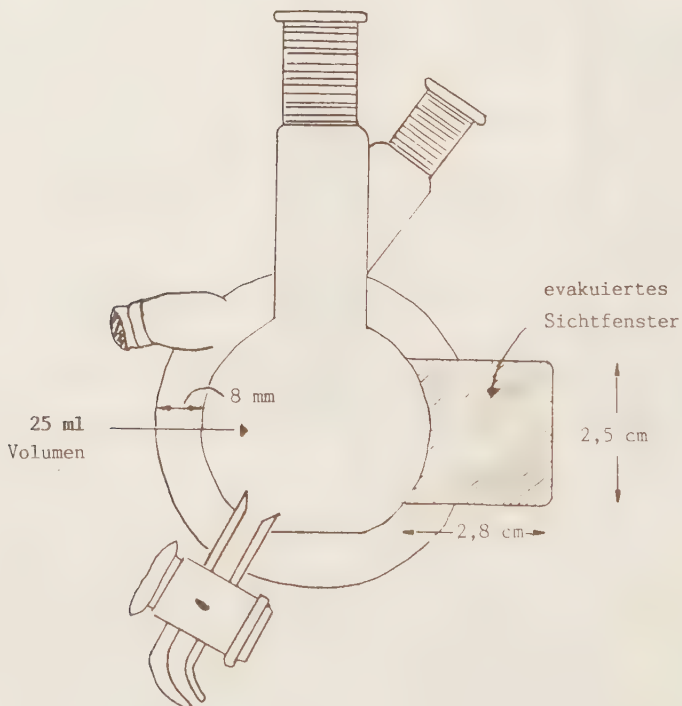


Abb.25: Belichtungszelle

die Durchlässigkeit des Lichtes bei Tieftemperaturbelichtungen. Lichtquelle ist eine Quecksilberhochdrucklampe (Philips HP 125 W). Um Nebenreaktionen und Zersetzungen durch Anregung von Edukten und Produkten zu vermeiden und die ausschließliche Lichtabsorption durch den Sensibilisator zu gewährleisten, kann zwischen Lichtquelle und Reaktionsgefäß ein Filterglas oder eine Filterlösung eingesetzt werden. Für die Singulett-Sauerstoff-Photooxygenierung mit TPP oder RB als Sensibilisator wurde ein Filterglas GG 14 (3 mm, Fa Schott Mainz) eingesetzt. Dieses Filterglas läßt nur Licht mit Wellenlängen größer 490 nm durch. Bei den mit DCA sensibilisierten Belichtungen wurde eine 1 cm Filterlösung (2,7 g CuSO_4 , 5 H_2O ; 3 g NaNO_2 in 95 ml dest. H_2O und 5 ml konz. Ammoniak) verwendet. Hierbei wird Licht, unter Isolierung der Quecksilberlinie bei 435 nm, mit Wellenlängen größer 405 nm durchgelassen.

Für die Durchmischung von Gasphase und flüssiger Phase wird ein Magnetrührer (IKA-KMO-2, 1500 U/min) verwendet.

Die gesamte Meßanordnung kann entweder mit einem JULABO-P-Thermostat auf $+11 \pm 0.1^\circ\text{C}$ oder mit einem LAUDA UK 60 SDW Ultrakryostat auf Temperaturen zwischen $+25^\circ\text{C}$ und -60°C eingestellt werden.

VIII.1.2.3. Präparative Belichtungen

Für präparative Belichtungen bei $+13^\circ\text{C}$ wurde eine 150 ml fassende Tauchlampenapparatur mit automatischer Registrierung des Sauerstoffverbrauchs nach Schenck¹⁵⁹⁾ benützt. Als Lichtquelle diente auch hier eine Quecksilberhochdrucklampe, wobei ein Filterglas (GWV Glashütte Wertheim) Wellenlängen kleiner als 373 nm ausschloß.

Präparative Photooxygenierungen bei tiefen Temperaturen wurden unter kontinuierlicher Sauerstoffzufuhr in einem durch ein Aceton-Trockeneis-Bad gekühlten 50 ml Dreihalskolben mit Gasansatzstück und Blubberer durchgeführt. Die Belichtung erfolgte hier mit einer 500-Watt-Halogenlampe (Argaphoto, Philips). Der Reaktionsverlauf wurde durch Probenentnahme verfolgt.

VIII.1.3. Lösungsmittel

Bis auf Chloroform und Acetonitril wurden alle Lösungsmittel (puriss.p.a., Fluka) ohne weitere Reinigung eingesetzt. Chloroform wurde unmittelbar vor Benutzung über eine Säule mit neutralen Aluminiumoxid chromatographiert. Acetonitril wurde mehrere Stunden über P_2O_5 gekocht und abdestilliert. Anschließend wurde das Acetonitril mit etwas K_2CO_3 versetzt und über eine Kolonne fraktioniert destilliert.

VIII.1.4. Sensibilisatoren

Tetraphenylporphin (TPP) wurde nach Lit. 160, 9,10-Dicyananthracen (DCA) nach Lit. 161 synthetisiert und gereinigt. Rose Bengal (Aldrich) wurde mit Methanol extrahiert. 1,4-Dicyan-naphtalin wurde nach Lit. 162 hergestellt.

VIII.1.5. Akzeptoren

2-Methyl-4,5-diphenyloxazol (25), 2,5-Diphenyloxazol (42), Trimethyloxazol (49), 4-Methyloxazol (59), Oxazol (62), 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (124) und 3,4-Dimethyl-1,2,4-oxadiazol (127) wurden von der Fluka AG, Ega und Aldrich bezogen.

2,5-Dimethyl-1,3,4-oxadiazol (125) wurde nach Lit. 163 und Furazan (126) nach Lit. 164 hergestellt. Die Herstellung der restlichen Verbindungen erfolgte entsprechend den Literaturangaben.

VIII.2. Photooxygenierung der Oxazole

VIII.2.1. Physikalische Daten der verwendeten Oxazole

2-Methyl-4,5-diphenyloxazol (25)

Verbindung 25 besitzt einen Smp. 28°C, Sdp. 214°C/17 Torr

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.47 (s, 3H); 7.05–7.70(m, 10H_{arom.}).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 13.84(q); 126.39; 127.82; 127.12; 127.94; 128.27;
128.46; 128.55; 128.91; 129.06; 129.79; 132.51;
134.69; 135.12 (s, C-4); 145.27 (s, C-5); 160.08.
(s, C-2).

2-Phenyl-4-methyloxazol (31)

konnte nach Lit. 165 als farblose Flüssigkeit mit einem Sdp.: 56–58°C/ 0.5 Torr (Lit.: 65°C/0.1 Torr) synthetisiert werden.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.10(s, 3H); 7.18–7.92 (m; 6H; 5H_{arom.}, H-5).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 11.60 (q); 126.21 (d); 127.76 (s); 128.64 (d);
130.00 (d); 134.27 (s, C-5); 137.67 (s, C-4);
161.26 (s, C-2).

IR(Film): 3060(m); 1594(s); 1487(w); 1449(m); 1387(m); 1310(w); 1277(m);
1218(s); 1112(s); 1069(s); 942(m); 916(m) cm⁻¹.

2-Methyl-4-phenyloxazol (35)

Die Herstellung nach Lit. 166 ergab farblose Kristalle mit einem Smp. 43°C (Lit.: 45°C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.40 (s, 3H); 7.20–7.61 (m, 6H, 5H_{arom.}, H-5).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 13.78 (q); 125.39 (d); 127.82 (d); 128.64 (d);
131.27 (s); 133.15 (d, C-5); 140.72 (s, C-4);
161.65 (s, C-2).

IR(Film): 2920(w); 1597(s); 1552(s); 1485(m); 1449(s); 1385(w); 1343(s);
1288(w); 1103(m); 1064(m); 1027(w); 935(m) cm⁻¹.

2-Methyl-5-phenyloxazol (37)

wurde nach Gabriel¹⁶⁷⁾ hergestellt. Man erhielt farblose Blättchen mit einem Smp.: 57-59°C (Lit.: 58-59°C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.48 (s, 3H); 7.11-7.65 (m, 6H, 5H_{arom.} H-4).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 14.02 (q); 121.85 (d, C-4); 123.88 (d); 128.03 (d);
128.18 (s); 128.33 (d); 151.08 (s, C-5); 160.92
(s, C-2).

IR(KBr): 3120(w); 1653(s); 1577(s); 1569(vs); 1486(s); 1453(m);
1306(w); 1217(s); 1133(vs); 1064(s); 1027(w); 954(m);
942(s) cm⁻¹.

2,5-Diphenyloxazol (42)

farbloses Pulver mit einem Smp. von 72-73°C.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.1 -8.12 (m).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 123.39(d, C-4); 124.06; 126.18; 127.45; 127.94;
128.24; 128.67; 128.76; 130.12; 151.11(s, C-5);
160.98(s, C-2).

5-Phenyloxazol (46)

Die Herstellung erfolgte nach Lit.168. Die farblosen Kristalle hatten einen Smp. von 33-35°C (Lit.: 36-38°C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.30-7.70 (m, 6H, 5H_{arom.}, H-4); 7.86 (s, 1H, H-2).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 121.46 (d, C-4); 124.34 (d); 127.76 (s); 128.55 (d);
128.85 (d); 150.38 (d, C-2); 151.57 (s, C-5).

2,4,5-Trimethyloxazol (49)

Gelbliche Flüssigkeit, Sdp.: 133-134°C.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.96 (s, 3H); 2.14 (s, 3H); 2.27 (s, 3H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 8.92 (q); 10.19 (q); 12.87 (q); 129.44 (s, C-4);
141.88 (s, C-5); 157.96 (s, C-2).

IR(Film): 2928(m); 1655(s); 1587(s); 1559(w); 1437(m); 1390(m);
1376(m); 1326(m); 1279(s); 1204(m) cm⁻¹.

4,5-Dimethyloxazol (52)

konnte nach Lit.169 als farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt 27°/15 Torr (Lit.: 128-133°C/ 760 Torr) erhalten werden.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.01 (s, 3H); 2.16 (s, 3H); 7.63 (s, 1H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 9.57 (q); 10.99 (q); 130.09 (s, C-4); 143.35
(s, C-5); 148.68 (d, C-2).

IR(Film): 2929(m); 1654(m); 1646(m); 1521(s); 1521(s); 1517(s);
1451(m); 1437(m); 1387(m); 1198(m); 1147(s) cm⁻¹.

2,4-Dimethyloxazol (54)

wurde nach Lit. 170 hergestellt. Die farblose Flüssigkeit siedet bei 106-108°C (Lit.: 97-107°C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.06 (d, 3H, $J_{4-Me,5}$ = 1.3 Hz); 2.22 (s, 3H);
7.14 (m, 1H).

¹³C-NR(CDCl₃): δ = 11.54 (q); 13.78 (q); 133.99 (d, C-5); 136.33
(s, C-4); 161.05 (s, C-2).

IR(Film): 3140(w, CH); 2960(w, CH₃); 2930(w, CH₃); 1606(m); 1581(vs);
1452(m, CH₂); 1437(m, CH₃); 1385(s); 1319(vs); 1263(m);
1203(m, C-CH₃); 1096(vs); 1045(w); 1006(w); 922(s) cm⁻¹.

2,5-Dimethyloxazol (57)

wurde nach Treibs und Sutter¹⁷¹⁾ hergestellt. Man erhielt eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 116-117°C (Lit.: 116-117°C).

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.22 (d, 3H, $J_{5-\text{Me},4}$ = 1.5 Hz); 2.33 (s, 3H);
6.51 (m, 1H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 10.72 (q); 13.78 (q); 122.67 (d, C-4); 148.23
(s, C-5); 160.05 (s, C-2).

IR(Film): 2930(m); 1653(s); 1616(m); 1581(s); 1454(m); 1433(m);
1383(s); 1320(s); 1224(s); 1122(s) cm⁻¹.

4-Methyloxazol (59)

Die Destillation lieferte bei 87-89°C eine leicht gelbliche Flüssigkeit.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.16 (d, 3H, $J_{4-\text{Me},5}$ = 1.25 Hz); 7.36 (m, 1H, H-5);
7.77 (d, 1H, H-2, $J_{2,5}$ = 1.0 Hz).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 11.36 (q); 134.66 (d, C-5); 136.18 (s, C-4);
151.05 (d, C-2).

IR(Film): 3138(m, CH); 2975(w, CH₃); 2932(m, CH₃); 1603(m); 1521(s);
1452(m, CH₃); 1387(m, CH₃); 1308(m); 1257(m); 1227(m);
1104(s); 1062(vs); 1005(m); 915(vs); 841(m); 752(m) cm⁻¹.

Oxazol (62)

farblose Flüssigkeit mit einem Sdp.: 69-70°C.

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.07 (d, 1H, H-4, $J_{4,5}$ = 0.9 Hz);
7.62 (dd, 1H, H-5, $J_{4,5}$ = 0.9 Hz, $J_{2,5}$ = 0.9 Hz);
7.88 (d, 1H, H-2).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 126.91 (d, C-4, $J_{2,4}$ = 10.7 Hz, $J_{4,4}$ = 195.3 Hz);
139.13 (d, C-5, $J_{2,5}$ = 7.9 Hz, $J_{5,5}$ = 204.75 Hz);
151.57 (d, C-2, $J_{2,2}$ = 231 Hz).

VIII.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-ene

Für die Synthese der jeweiligen Ozonide wurden in der Regel 3 bis 5 mmol des entsprechenden Oxazols und 5 mg TPP in 25 ml eines 1:1 Gemisches aus $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ gelöst und diese Mischung in einem 50 ml Dreihalskolben mit Gasansatzstück und Blubberer in einem Aceton-Trockeneis-Bad unter ständiger Sauerstoffzufuhr auf -78°C abgekühlt.

Die bei dieser Temperatur durchgeführten Photooxygenierungen waren meist nach 5 bis 6 Stunden abgeschlossen. Die hierbei erhaltenen Ozonide wurden zusammen mit dem Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen -40°C und -0°C im Hochvakuum (10^{-4} Torr) durch Kurzwegdestillation in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert. Anschließend wurde ein Teil des Lösungsmittels nochmals durch Kurzwegdestillation bei -40°C bis -30°C (10^{-4} Torr) abdestilliert und die zurückbleibende Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren der direkt aus der Belichtungslösung und der durch Destillation vom Farbstoff befreiten Lösungen der Ozonide sind identisch.

Durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels bei $-40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr konnten die Ozonide im allgemeinen in Substanz isoliert werden.

Zur Reindarstellung (d.h. lösungsmittel- und farbstofffrei) der Ozonide 26, 43 und 58 empfiehlt es sich, die Photooxygenierung der Oxazole in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CFC}_3$ (3:1) und RB bei -78°C durchzuführen, das Lösungsmittel bei $-40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr zu entfernen, den Rückstand in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (1:3) oder in $\text{CCl}_4/\text{CFC}_3$ (1:3) aufzunehmen und über eine auf -40°C gekühlte Kieselgelsäule zu chromatographieren. Das Elutionsmittel wird bei $-40^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr entfernt.

VIII.2.3. Photooxygenierungsprodukte

1,6-Diphenyl-4-methyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (26) konnte durch Photooxygenierung von 500 mg (2 mmol) 25 und 5 mg TPP in 25 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (1:2) nach fünf Stunden bei -78°C erhalten werden. Spektroskopische Daten s.S. 57/58.

N-Acetyl-dibenzamid (28)

450 mg (1.91 mmol) 25 wurden in 25 ml CCl_4 ($4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bis zur vollständigen Umsetzung photooxygeniert. Nach Abrotieren des Lösungsmittels bei 20°C / 12 Torr verblieben im Rückstand 500 mg (1.87 mmol) eines Festkörpers zurück, der dreimal aus Hexan/ Benzol (1:1) und Petrolether umkristallisiert wurde. Die dabei erhaltenen farblosen Kristalle konnten durch Literaturvergleich¹⁷²⁾ als 28 identifiziert werden. Ausbeute: 300 mg (66%)

Smp.: $83-85^\circ\text{C}$ (Lit.: 172 , $84.5-85.5^\circ\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.50 (s, 3H); 7.1-7.85 (m, $10\text{H}_{\text{arom.}}$)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 25.59 (q); 128.94 (d); 129.36 (d); 129.94 (d); 133.57 (d); 133.82 (s); 172.28 (s, COCH_3); 174.22 (s, COC_6H_5)

IR(KBr): 3042-3020 (w); 1793 (s); 1710 (s); 1672 (s) cm^{-1} .

N-Acetyl-benzilimin (29)

1.26 g (5.34 mmol) 25 in 14 ml CDCl_3 und 20 ml CFC_3 ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) wurden sechs Stunden bei -78°C belichtet. Anschließend wurden bei

-78°C 1.40 g (5.34 mmol) Triphenylphosphin zugegeben und das Gemisch langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Laut ^1H -NMR-Spektrum lagen in der Reaktionslösung neben 75% 29, 20% Acetamid und 5% 28 vor.

Das Lösungsmittel wurde bei 20°C/ 12 Torr abgezogen und der Rückstand unter Stickstoffatmosphäre über eine 40 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Die Elution mit Petrolether/ Ether (10:1); (1:1) und Methanol/ Ether (1:1) ergab Triphenylphosphin, 275 mg (1,10 mmol) Imin 29 (20%), 370 mg (1.76 mmol) Benzil (32%), 105 mg (1.98 mmol) Acetamid (36%) und 900 mg Triphenylphosphinoxid.

Bei Verbindung 29 handelt es sich um einen farblosen, stark hydrolyseempfindlichen Festkörper, der rasch zu Benzil und Acetamid hydrolysiert wird. (Der Nachweis von Benzil und Acetamid erfolgte durch Vergleich der physikalischen Daten mit den entsprechenden Verbindungen.)

^1H -NMR(CDCl_3): δ = 2.17 (s, 3H); 7.17–7.90 (m, 10H_{arom.}).

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ = 25.26 (q); 128.58; 128.91; 129.15; 129.79; 132.73;
132.91; 134.42; 143.79; 164.08 (s, C=N); 184.82 (s,
COCH₃); 194.36 (s, COC₆H₅).

4-Phenyl-6-methyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (32) wurde durch Photooxygenierung von 600 mg (3.8 mmol) 31 in 20 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) nach sechs Stunden dreißig Minuten bei -78°C erhalten. (Spektroskopische Daten s.S.: 57/58.)

N-Acetyl-N-formyl-benzamid (34)

400 mg (2.51 mmol) 31 wurden in 25 ml CCl_4 ($4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) 2 Stunden 30 Minuten bis zur vollständigen Sauerstoffaufnahme bei $+11^\circ\text{C}$ belichtet. Die Belichtungslösung zeigte folgende Daten:

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.27$ (s, 3H); 7.27–7.85 (m, $5\text{H}_{\text{arom.}}$); 9.18 (s, 1H).

Nach Abotrieren des Lösungsmittels ($20^\circ\text{C}/12$ Torr) blieb ein Festkörper zurück, der zweimal aus Hexan umkristallisiert wurde. Man erhielt farblose Nadeln, die als Verbindung 34 identifiziert werden konnten.

Ausbeute: 355 mg (1.86 mmol, 74%)

Smp.: $77-78^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.28$ (s, 3H); 7.25–7.90 (m, $5\text{H}_{\text{arom.}}$); 9.22 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 24.39$ (q); 129.21 (d); 130.15 (d); 132.12 (s); 134.99 (d); 161.86 (d); 170.68 (s); 171.22 (s).

IR(KBr): 1748 (s); 1707 (s); 1678 (s); 1668 (s); 1599 (m); 1452 (w); 1374 (w); 1291 (s); 1250 (s); 1179 (m) cm^{-1} .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3$ (191.09): Ber.: C: 62.82 H: 4.75 N: 7.33

Gef.: C: 63.15 H: 4.82 N: 7.41

4-Methyl-6-phenyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo- [2.2.1] -hept-5-en (36)

konnte durch Belichtung (fünf Stunden) einer Lösung aus 500 mg (3.16 mmol) 35 und 4 mg TPP in 20 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$ (1:3) bei -78°C und anschließender Destillation bei $-20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr als gelbliche Flüssigkeit synthetisiert werden. (Spektroskopische Daten s.S. 32.)

36 zerfällt in Lösung bei 0°C , wobei im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neue Signale bei

2.28 (s, 3H) und 9.25 (s, 1H) ppm (34) sowie bei 2.21 (s, 3H) und 8.96 (s, 1H) ppm (Formylacetat 39) auftraten. Die Umlagerung war bei dieser Temperatur nach einer Stunde 40 Minuten abgeschlossen. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel zusammen mit 39 (Nachweis erfolgte durch Vergleich der physikalischen Daten mit Literatur 175) bei 30°C/ 12 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 20 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Als Laufmittel wurde Methylenchlorid verwendet. Neben 10% Benzonitril konnten 200 mg (36%) 34 isoliert werden. Die physikalischen Daten von 34 stimmen mit denen auf S.152 überein.

1-Phenyl-4-methyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1] -hept-5-en (38) wurde durch Photooxygenierung von 500 mg (3.16 mmol) 37 und 4 mg TPP in 8 ml CDCl_3 und 17 ml CFC_3 bei -58°C (3 Stunden 20 Minuten) und anschließender Destillation bei -10°C/ 10^{-4} Torr als gelbe Flüssigkeit isoliert. (Spektroskopische Daten s.S. 32 .)

38 lagert sich in Lösung in Blausäure (Nachweismethode s.S.157), 34 und Benzoesäure-Essigsäureanhydrid 41 (Nachweis erfolgte durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit Literatur 173) um.

1,4-Diphenyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo- [2.2.1] -hept-5-en (43) wurde durch fünfstündiges Belichten von 600 mg (2.7 mmol) 42 und 5 mg RB in 25 ml $\text{CH}_3\text{CN}/ \text{CFC}_3$ (2:1) bei -78°C und nach chromatographischer Aufarbeitung bei -40°C als leicht gelblicher Festkörper isoliert. Spektroskopische Daten s.S. 37.

N-Formyl-dibenzamid (44)

Eine bei -78°C hergestellte Lösung von 43 (2,7 mmol) wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Bei -10°C traten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neue Signale bei 6.95 (s, 77) und 8.88 (s, 44) ppm auf. Bis 0°C beobachtet man die Zunahme des Signals bei 9.95 ppm, das bei weiterem Erwärmen unter Zunahme des Signals bei 8.88 ppm abnimmt. Bei Raumtemperatur liegt nur mehr Verbindung 44 vor, die durch Abziehen des Lösungsmittels ($20^{\circ}\text{C}/12$ Torr) als farbloser Festkörper isoliert werden konnte. Ausbeute 200 mg (36%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.15\text{--}8.15$ (m, 10 $\text{H}_{\text{arom.}}$); 8.88 (s, 1H).

44 ist stark hydrolyseempfindlich und ergibt 45.

Smp.: 145°C (Lit. 79: $142\text{--}144^{\circ}\text{C}$)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.0\text{--}8.25$ (m, 15 $\text{H}_{\text{arom.}}$); 9.22 (s, 1H).

1-Phenyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-2.2.1¹-hept-5-en (47) wurde durch Photooxygenierung von 200 mg (1,3 mmol) 46 und 4 mg TPP in 16 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (1:3) bei -78°C (5 Stunden) und anschließender Kurzwegdestillation als schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten (Sdp.: $-20^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr). Spektroskopische Daten s.S. 37.

47 zerfällt in Lösung bei $+10^{\circ}\text{C}$ in Blausäure (Nachweismethode s.S. 157) und Ameisensäure-Benzoesäureanhydrid (48) $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.21\text{--}7.69$ (m, 5 $\text{H}_{\text{arom.}}$); 9.2 (s, 1H)¹⁷⁴⁾, wobei 48 sowohl nach kurzer Zeit in Lösung als auch bei der Destillation ($60^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) in Benzoesäure ($^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.1\text{--}8.42$ (m, 5H); 12.65 (br.Signal, 1H) und Kohlenmonoxid zerfällt.

1,4,6-Trimethyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (50) wurde nach fünfstündiger Belichtung von 500 mg (4.4 mmol) 49 und 5 mg TPP in 25 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (1:3) bei -78°C und anschließender Destillation bei $0^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr als gelbliche Flüssigkeit isoliert. (Spektroskopische Daten s.S. 57/ 58 .)

50 zerfällt in Lösung bei $+20^\circ\text{C}$ in Acetanhydrid, Acetonitril und Triacetamid 51. Das Vorliegen dieser Verbindungen wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch Zugabe der entsprechenden Verbindungen (51 wurde nach Lit.⁹⁰ hergestellt) nachgewiesen.

Triacetamid (51)

500 mg (4.4 mmol) 49 wurden in 25 ml CCl_4 ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bis zur Aufnahme von 4.4 mmol Sauerstoff bei $+11^\circ\text{C}$ belichtet. Das Lösungsmittel wurde bei -20°C abgezogen und der Rückstand über eine 40 cm Kieselsäule chromatographiert. Die Elution erfolgte mit Petrolether/ Ether im Verhältnis 4:1. 51 konnte aus den ersten Fraktionen, wo es nach Abrotieren ($20^\circ\text{C}/12$ Torr) als farblose Flüssigkeit anfiel, isoliert werden. Die analytischen Daten stimmen mit denen in der Literatur ⁹⁰ angegebenen überein.

Ausbeute: 225 mg (35%), farblose Flüssigkeit, die bei $+10^\circ\text{C}$ erstarrt.

$^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: $\delta = 2.28$ (s) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 25.80$ (q); 173.57 (s).

IR(Film): 2945 (w); 1720 (s); 1365 (s); 1230 (S) cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_3(143.07)$: Ber.: C: 50.32 H: 6.34 N: 9.78

Gef.: C: 50.26 H: 6.40 N: 9.53

1,6-Dimethyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicycol-[2.2.1]-hept-5-en (53) wurde bei der Belichtung von 300 mg (3 mmol) 52 und 4 mg TPP in 25 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (3:1) bei -78°C (4 Stunden) erhalten. (Spektroskop. Daten s.S. 49 .)

53 zerfällt in Lösung bei $+20^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.93$ (s, 3H, CH_3CN); 2.23 (s, 3H); 9.00 (s, 1H).

Die Zugabe von Acetonitril führt zur Signalverstärkung bei 1.93 ppm. Lösungsmittel und Produktgemisch wurden bei $-40^\circ\text{C}/12$ Torr vom Sensibilisator abdestilliert. Anschließend wurden das Lösungsmittel und CH_3CN bei $-30^\circ\text{C}/12$ Torr abdestilliert. Der Rückstand konnte als Formylacetat 39 identifiziert werden. Die physikalischen Daten stimmen mit denen der nach Literatur 175 dargestellten Verbindung 39 überein.

Sdp.: $31-33^\circ\text{C}/12$ Torr (Lit.: $27-28^\circ\text{C}/10$ Torr) .

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.25$ (s, 3H); 9.05 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 21.00$ (q); 156.03 (s); 167.83 (s).

$\text{IR}(\text{NaCl})$: 1794 (s); 1772 (s); 1185 (m); 1054 (m) cm^{-1} .

4,6-Dimethyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (55) konnte durch Photooxygenierung von 500 mg (5 mmol) 54 und anschließender Destillation bei $-20^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr als farbloser Festkörper isoliert werden. Spektroskopische Daten s.S. 49.

55 zerfällt in Lösung bei 0°C unter Auftreten neuer Signale bei 1.98 (s) ppm (CH_3CN), 2.21 (s, 3H) und 8.96 (s, 1H) ppm (39) und 2.46 und 8.85 ppm (N-formyl-diacetamid 56). 39 konnte durch Destillation bei $35^\circ\text{C}/15$ Torr von 56 getrennt werden.

N-Formyl-diacetamid (56) konnte in einer Ausbeute von 10% als farbloser Festkörper isoliert werden. Die physikalischen Daten Smp.: $104-106^\circ\text{C}$ (Lit. Smp.: 107°C) stimmen mit der Literatur 176 überein.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.45$ (s, 6H); 9.05 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 26.35$ (q); 162.35 (d); 173.07 (s).

1,4-Dimethyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (58) wurde durch Belichtung von 500 mg (5 mmol) 57 in 25 ml $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CFCI}_3$ (3:1) ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von TPP) bei -50°C (4 Stunden) und anschließender chromatographischer Aufarbeitung (-40°C) bei -30°C als farblose Flüssigkeit isoliert. Spektroskopische Daten s.S. 49.

58 zersetzte sich bei -10°C unter starker Erwärmung. In Lösung lagerte es sich 58 bei 0°C in Blausäure, N-formyl-diacetamid 56 und Acetanhydrid um. Der Nachweis von 56 und Acetanhydrid wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Zugabe der entsprechenden Verbindungen durchgeführt.

-HCN-Nachweis

Dieser Nachweis wurde auch bei den Verbindungen 38, 47 und 62 durchgeführt. Erste Anhaltspunkte für das Vorliegen von Blausäure ergaben die ^1H -NMR-Spektren der nicht weiter behandelten Belichtungslösungen. Hier konnte jeweils ein Protonensignal, das im Bereich zwischen 3.90 und 4.67 ppm auftrat, beobachtet werden. Die chemische Verschiebung stimmt mit Literatur 92 überein.

Die auf -78°C gekühlten Lösungen der entsprechenden Ozonide wurden in einen 25 ml-Zweihalskolben gegeben, der mit einem Überleitungsrohr verschlossen wurde, das in eine mit HNO_3 angesäuerte Silbernitratlösung eintauchte. Die Lösung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend gefönt, um die Blausäure (Sdp.: 26°C) auszutreiben. Dabei trübte sich die Vorlage (AgCN). Zur Identifizierung wurde der Niederschlag mit Wasser gewaschen und mit etwas Ammoniumsulfid erwärmt. Der dabei entstandene Silbersulfidniederschlag wurde abgetrennt, die Lösung mit 3n HCl angesäuert und mit Fe(III) -chlorid versetzt. Die dabei entstandene Rotfärbung durch Eisen(III)-thiocyanat diente als Beweis für das Vorliegen einer Cyanidverbindung.

6-Methyl-2,3,7-trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (60) wurde durch Belichtung von 500 mg (6 mmol) 59 und 4 mg TPP in einer Mischung aus CDCl_3 und CFC_3 (1:3) bei -78°C (6 Stunden) und anschließender Destillation bei $-30^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr als gelbe Flüssigkeit erhalten. Spektr. Daten s.S.57/ 58. 60 zersetzte sich in Lösung bei -10°C in Acetonitril und Ameisensäureanhydrid 61. Da die destillative Aufarbeitung von 61 nur zur Zersetzung führte, wurde die Charakterisierung von 61 in Gegenwart von Acetonitril durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Daten stimmen mit den Literaturdaten (Lit.: 97) überein.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.97$ (s, 3H, CH_3CN); 8.65 (s, 2H; 61).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.82$ (q, CH_3CN); 155.59 (d, 61); 117.20 (s, CH_3CN).

Bei Raumtemperatur wurde der langsame Zerfall von 61 in Ameisensäure ($^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7.92$ (s, 1H); 10.16 (br.Signal, 1H) bzw. $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 163.62$ (d)) beobachtet.

2,3,7-Trioxa-5-aza-bicyclo-[2.2.1]-hept-5-en (63) konnte durch Photooxygenierung (9 Stunden) von 300 mg (4.3 mmol) 62 in $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (1:3) nur zu 20% gebildet werden. (Spektr. Daten s.S. 53 .)

63 zerfällt in Lösung bei -15°C unter Auftreten neuer Signale bei 3.87 ppm (HCN) und 8.86 ppm (61). Der Nachweis von Blausäure und Ameisensäureanhydrid erfolgte analog der oben beschriebenen Versuchen.

VIII.2.4. Die Methanoladdukte

2-Phenyl-4-methoxy-4-methyl-5-hydroperoxy-4,5-dihydrooxazol (87)

500 mg (3.1 mmol) 31 wurden in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) bei -78°C 6 Stunden 20 Minuten belichtet. Anschließend wurde die Lösung langsam auf -40°C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wurde bei $-40^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr abgezogen und der Rückstand in 5 ml $\text{CDCl}_3/\text{CFC}_3$ (1:1) aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. (Spektroskopische Daten s.S. 89.)

87 zerfällt in Lösung bei -20°C direkt in Ameisensäuremethylester (85) und N-Acetyl-benzamid 86.

85 wurde durch Destillation bei $36^{\circ}\text{C}/760$ Torr von 86 abdestilliert. (Lit. 177 Sdp.: 31.5°C) $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.7$ (s, 3H); 8.01 (s, 1H).

N-Acetyl-benzamid (86)

200 mg (1,2 mmol) 31 wurden in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) bei $+13^{\circ}\text{C}$ 90 Minuten bis zur vollständigen Sauerstoffaufnahme belichtet. Das Lösungsmittel wurde bei $20^{\circ}\text{C}/12$ Torr abrotiert und der feste Rückstand in Petrolether/ Ether (2:1) aufgenommen und vom Farbstoff abfiltriert. Nach Umkristallisation aus Hexan/ Ether (3:1) erhielt man 86. Ausbeute: 150 mg (73%); farblose Kristalle.

Smp.: $113-116^{\circ}\text{C}$ (Lit.: 176 Smp.: 115°C)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.56$ (s, 3H); 7.22-7.99 (m, 5H); 9.43 (s, 1H).

IR(KBr): 1748(s); 1707 (s); 1678 (s); 1668 (s); 1599 (m); 1291 (s) cm^{-1}

MS(70 eV): $m/e = 164$ (M^+)

86 konnte durch eine analog durchgeführte Belichtung von 35 und anschließende Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 50% isoliert werden.

2,4,5-Trimethyl-4-methoxy-5-hydroperoxy-4,5-dihydrooxazol (89)

525 mg (4.72 mmol) 49 wurden in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) bei -30°C bis zur Aufnahme von 4.72 mmol Sauerstoff belichtet. (Belichtungsdauer: 3 Stunden.)

Zur Isolierung des Produktes wurde das Lösungsmittel bei $-10^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr abgezogen und der mit Farbstoff verunreinigte Rückstand über eine 20 cm Kieselgelsäule bei -10°C (N_2 -Atmosphäre) chromatographiert. Die Elution mit $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (1:1) ergab das Methanoladdukt 89. (Daten s.S: 85.)

89 ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur spontan zersetzt. In Lösung ist das Addukt bei Raumtemperatur ca. 4 Stunden stabil. Neben nicht identifizierten Produkten konnte durch Destillation bei $58^{\circ}\text{C}/760$ Torr Essigsäuremethylester (90) ($^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta = 2.05$ (s, 3H); 3.63 (s, 3H)) und durch Umkristallisation des Destillationsrückstandes aus Ether/ Petrolether Diacetamid (91) (Smp.: $77-79^{\circ}\text{C}$; (Lit. 178 : $78-79^{\circ}\text{C}$)) isoliert werden.

2,4-Dimethyl-4-methoxy-5-hydroperoxy-4,5-dihydrooxazol (92)

500 mg (5 mmol) 55 in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) wurden bei -78°C 4 Stunden belichtet. Anschließend wurde die Lösung auf -10°C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt. Bei $-35^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei -78°C in 5 ml $\text{CHCl}_3/\text{CFCl}_3$ (1:1) aufgenommen. Diese Lösung wurde bei -20°C unter N_2 -Atmosphäre über eine 10 cm Kieselgelsäule chromatographiert, wobei 92 nach Abziehen des Elutionsmittels bei $-20^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr als farblose Flüssigkeit isoliert wurde. Spektroskopische Daten s.S. 86.

Verbindung 92 zersetzt sich bei Raumtemperatur spontan, in Lösung bleibt sie bei RT mehrere Stunden stabil. Neben nicht identifizierten Produkten

konnte durch Destillation bei 40°C/ 760 Torr Ameisensäuremethylester (85) isoliert werden.

4,5-Dimethyl-4-methoxy-5-hydroperoxy-4,5-dihydrooxazol (93)

200 mg (2 mmol) 53 wurden in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) bei -23°C bis zur vollständigen Sauerstoffaufnahme (4 Stunden) photo-oxygeniert. Das Lösungsmittel wurde bei -40°C/ 10^{-3} Torr abgezogen und der Rückstand bei -30°C über eine Kieselgelsäule chromatographiert (Elutionsmittel CHCl_3). Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30°C/ 10^{-4} Torr konnte 93 als farblose Flüssigkeit erhalten werden. Spektroskopische Daten s.S. 89.

93 zerfällt bei Raumtemperatur in Essigsäuremethylester 90 und N-formyl-acetamid 94 ($^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.01 (s, 3H); 8.05 (s, 1H)).

2,5-Dimethyl-4-methoxy-5-hydroperoxy-4,5-dihydrooxazol (95)

wurde analog der Verbindung 93 durch Photooxygenierung von 500 mg (57 in 25 ml Methanol ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) und anschließende Aufarbeitung als farblose Flüssigkeit erhalten. Als Zersetzungsprodukte (bei Raumtemperatur) konnten auch hier Essigsäuremethylester 90 und N-formyl-acetamid 94 erhalten werden.

VIII.2.5. Kinetische Messungen

Die Bestimmung der kinetischen Daten erfolgte nach der im folgenden beschriebenen Versuchsdurchführung.

Vor Beginn der Messungen wurde die gesamte Meßanordnung der kinetischen Apparatur auf $+13^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert und die Meßzelle mit dem Lösungsmittel, in dem die Photooxygenierung durchgeführt werden sollte, gespült. Anschließend wurde als Eichsubstanz eine $2 \cdot 10^{-2}$ molare Lösung von 2,5-Dimethylfuran im jeweilig verwendeten Lösungsmittel eingefüllt und die gesamte Meßanordnung fünf Minuten mit Sauerstoff gefüllt und die Belichtungslösung mit Sauerstoff gesättigt.

Die Apparatur wurde dann von der Außenatmosphäre abgeschlossen und die Einstellung des Dampfdruckgleichgewichtes abgewartet. Dann wurde die Lichtquelle geöffnet und der v_o -Wert registriert. Anschließend wurde das Belichtungsgefäß entleert und unter Rühren bei gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff mit dem Lösungsmittel gespült. Die Messung der Aufnahmegeschwindigkeit des zu untersuchenden Akzeptors wurde in analoger Weise im gleichen Lösungsmittel durchgeführt.

Zur Auswertung dieser Messungen wird die vom x,t-Schreiber aufgezeichnete O_2 -Aufnahmekurve in eine endliche Zahl von zeitgleichen Abschnitten zerlegt. Die Berechnung der $1/A$, v_o/v , β - und k_r -Werte erfolgt mit Hilfe eines Computerprogrammes¹¹⁴⁾, das den äußeren Luftdruck, Temperatur, Konzentration des Akzeptors und den Umrechnungsfaktor (cm-ml) berücksichtigt.

Die hierbei zu berücksichtigenden Meßfehler sind im folgenden:

- cm-Ablesung der Schreiberkurve	$\pm 0.3 \text{ mm}$
- Umrechnungsfaktor cm - ml	$\pm 0.003 \text{ ml/cm}$
- Volumenfehler des Lösungsmittels	$\pm 0.1 \text{ ml}$
- Einwaagefehler	$\pm 0.1 \text{ mg}$
- Temperaturfehler	$\pm 0.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Luftdruckschwankung	$\pm 1 \text{ Torr}$

Eine Fehlerabschätzung nach dem Fortpflanzungsgesetz ergibt somit einen Gesamtfehler von 5-8% für alle nach dieser Methode bestimmten β -Werte.

VIII.3. 7-Acetyl-5,7-dimethyl-2-phenyl-1H,7H-triazolo- [1,2] -triazol-
1,3(2H)-dion

556 mg (5 mmol) 49 wurden in 10 ml Dioxan vorgelegt und bei Raumtemperatur 0.87 mg (5 mmol) PTAD in 10 ml Dioxan zugetropft. Während des Zutropfens verschwindet die rote Farbe von PTAD. Erst gegen Ende blieb die Lösung leicht rötlich, die Entfärbung trat nach ca. 10 Minuten ein. Die Lösung wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Dioxan wurde bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr entfernt. Es blieb ein gelbes zähflüssiges Öl zurück.

Spektroskopisches Daten s.S. 98.

VIII.4. Photooxygenierung der 2,3-Dihydropyrazine

VIII.4.1. Ausgangsverbindungen

5,6-Diphenyl-2,3-dihydropyrazin (135)

wurde nach Lit. 179 als hellgelbe Kristalle synthetisiert.

Smp.: 162-164°C (Lit.: 161.5-162.5)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 3.62 (s, 4H); 7.20 (m, 10H).

5,6-Dimethyl-2,3-dihydropyrazin (142)

wurde nach Lit. 180 als gelbe Flüssigkeit hergestellt.

Sdp.: 67°C/ 13 Torr (Lit.: 52-54°C/ 12 Torr)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.1 (s, 6H); 3.26 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 23.05 (q); 44.49 (t); 44.79 (t); 158.86 (s).

$^{14}\text{N-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 68 ppm.

IR(Film): 2994 (m); 2945 (s); 2844 (s); 1655 (s); 1653 (s); 1601 (s);
1441 (s); 1374 (s); 1282 (m); 1247 (m); 1200 (s); 1089 (m);
929 (s); 886 (s); 664 (m) cm^{-1} .

5-Methyl-6-phenyl-2,3-dihydropyrazin (143)

wurde analog Lit. 180 dargestellt.

2 g (34 mmol) Ethylendiamin wurden in 50 ml Ether in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt und bei Raumtemperatur 5 g (34 mmol) 1-Phenyl-1,2-propandion in 50 ml Ether unter

Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt, anschließend eine Stunde Rückfluß gekocht und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die entstandene flüssige Phase wurde abgetrennt, mit Ether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen über MgSO_4 getrocknet.

Die Destillation bei $100^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr lieferte einen gelblichen Festkörper, der aus Ether/ Hexan umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 4.6 g (80%); gelbe Kristalle.

Smp.: $38-39^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2.08$ (s, 3H); 3.50 (s, 4H); 7.35 (s, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 24.44$ (q); 44.89 (t); 45.46 (t); 127.39 (d);
128.27 (d); 129.42 (d); 137.60 (d); 158.62 (s);
161.74 (s).

IR(KBr): 3421 (m); 2948 (w); 2843 (w); 1636 (m); 1585 (s); 1572 (s);
1446 (s); 1437 (m); 1375 (w); 1246 (w); 1221 (s) cm^{-1} .

MS(70 eV): $m/e = 172$ (M^+)

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (172.10)

Ber.: C 76.83 H: 7.09 N: 16.36

Gef.: C 76.70 H: 7.00 N: 16.20

VIII.4.2. Photooxygenierungsprodukte

N-Acetylamin-2-ethylisocyanid (144)

200 mg (1,8 mmol) 142 wurden in 25 ml Acetonitril ($5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung von RB) bis zum vollständigen Umsatz (4 Stunden) bei $+11^{\circ}\text{C}$ belichtet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer (20°C) abgezogen. Der gesamte Vorgang wurde nochmal mit 200 mg (1,8 mmol) 142 wiederholt und die mit Farbstoff verunreinigten Rückstände vereinigt.

Destillation bei $90^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr lieferte einen leicht gelblichen Festkörper, der bei $100^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert wurde.

Ausbeute: 250 mg (55%) farbloses Pulver

Smp.: $73-75^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.98$ (s, 3H); 3.47 (m, 4H); 6.32 (m, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 23.02$ (q); 38.83 (t); 41.71 (tt, $J_{\text{CN}} = 6.7$ Hz);

157.29 (t, $J_{\text{CN}} = 5.2$ Hz); 170.86 (s):

$^{14}\text{N-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = -209.0$ ppm.

IR(KBr): 3260 (m); 3077 (m); 2158 (s); 2150 (s, $-\text{N}=\text{C}$); 1675 (s); 1653 (s);

(Amid I) 1558 (s, Amid II) cm^{-1} .

MS(70 eV): $m/e = 112$ (M^+ , 1%); 85 (8%); 69 (4%); 43 (96%); 30 (100%).

Molekulargewicht: 121 (osmom. in CHCl_3) Ber.: 112

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ (112.06)

Ber.: C: 53.54 H: 7.19 N: 24.99

Gef.: C: 53.38 H: 7.33 N: 24.77

N-Benzoyl-2-ethylisocyanid (145)

Vier Ansätze mit je 187 mg (1.09 mmol) 143 in 25 ml Acetonitril/ RB ($5 \cdot 10^{-4}$ molar) wurden sechs Stunden bis zur vollständigen Sauerstoffaufnahme belichtet.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.67$ (m, 4H); 6.60 (br.S., 1H); 7.5-7.85 (m, 5H).

Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der mit Farbstoff verunreinigte Rückstand in 15 ml CH_2Cl_2 und 10 ml Ether aufgenommen und vom unlöslichen Farbstoff abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels ($20^\circ\text{C}/12$ Torr) blieb ein gelbes Öl zurück, das durch Versetzen mit Pentan als gelber Festkörper ausfiel. Dieser wurde zweimal bei $120^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr sublimiert.

Ausbeute: 350 mg (46%) farblose Kristalle

Smp.: $78-81^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.61$ (dd, 4H); 6.95 (m, 1H); 7.17-7.90 (m, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 39.19$ (t); 41.65 (tt, $J_{\text{CN}} = 6.7$ Hz); 127.06 (d);
128.61 (d); 131.91 (d); 131.91 (d); 133.60 (s);
157.44 (t, $J_{\text{CN}} = 4.9$ Hz); 168.04 (s).

$^{14}\text{N-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = -209.4$ ppm.

IR(KBr): 3261 (s); 3084 (s); 2153 (s, N=C); 1651 (s); 1642 (s, Amid I)
1558 (s, Amid II).

MS(70 eV): $m/e = 174$ (M^+ , 1.6%); 146 (2.4%); 105 (100%); 77 (15%);

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (174.09)

Ber.: C: 68.94 H: 5.79 N: 16.08

Gef.: C: 68.66 H: 5.75 N: 16.22

IX. Anhang

IX.1. Bestimmung des Dipolmomentes im Übergangszustand

Nach Kirkwood beträgt die freie Enthalpieänderung eines idealisierten Dipolmoleküls mit dem Radius r beim Übergang von einem Medium der Dielektrizitätskonstante 1 (Vakuum) in ein Medium der Dielektrizitätskonstante ϵ :^{181a)}

$$\Delta G^\# = - \frac{\mu^2}{r^3} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (13)$$

Zwischen diesem einfachen elektrostatischen Modell von Kirkwood wurde^{181b)} später von Laidler und Eyring eine Beziehung zu den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufgestellt. Aus der Theorie des Übergangszustandes

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\# / RT} \quad (14)$$

und der Kombination der beiden Gleichungen (13) und (14) folgt die Kirkwood-Laidler-Eyring-Gleichung:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{1}{k_B T} \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} - \frac{\mu_{\ddagger}^2}{r_{\ddagger}^3} \right) \quad (15)$$

Mit Gleichung (15) wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Reaktion zweier kugelförmiger Moleküle A und B mit den Dipolmomenten μ_A und μ_B und den Radien r_A und r_B als Funktion der Solvenspolarität (ausgedrückt durch $(\epsilon - 1 / 2\epsilon + 1)$) beschrieben. k_0 stellt die Geschwindigkeitskonstante im Vakuum dar. Bei Gleichung (15) werden nichtelektrostatische Wechselwirkungen nicht berücksichtigt.

Qualitativ folgt aus Gleichung (15), daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ansteigt, wenn der aktivierte Komplex dipolarer als die Edukte ist. Quantitativ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln k$ und $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$. Aus diesem Zusammenhang kann das Dipolmoment des aktivierten Komplexes errechnet werden.

Für die Berechnung des Dipolmomentes $\mu_{\ddot{U}Z}$ des Übergangszustandes der 1O_2 -Reaktion mit 4-Methyloxazol (59) wurden die im folgenden aufgeführten Daten verwendet:

Steigung $\log k_r /$	0.73
Solvenspolarität	
μ (O_2) in D	0
Molvolumen O_2 in cm^3	28.1
r_{O_2} in Å	2.23
μ <u>59</u> in D	1.55
Molvolumen <u>59</u> in cm^3	81.9
r <u>59</u> in Å	3.19
Molvolumen $\ddot{U}Z$ in cm^3	107
r $\ddot{U}Z$ in Å	3.49

Da von 59 kein Dipolmoment bekannt ist, wurde hier das Dipolmoment des Oxazols 62 ($\mu = 1.55$ D)¹⁸²⁾ eingesetzt.

Die Molvolumina ergeben sich aus den Dichten der Reaktionspartner nach

$$\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte} \times N_A} = \text{Molvolumen}$$

$$(N_A = 6.02252 \cdot 10^{23} \text{ Loschmidt'sche Zahl})$$

und aus diesen erhält man die Radien von idealisierten, kugelförmigen Molekülen:

$$r^3 = 3/4 \pi \times \text{Molvolumen}$$

Das Molvolumen des Übergangszustandes ergibt sich aus der Summe der Molvolumina der reagierenden Partner minus einem Doppelbindungsinkrement von 3.

Die Steigung der Korrelationsgeraden wird definiert als

$$S = \frac{\Delta \log k_r}{((\epsilon-1)/(2\epsilon+1))}$$

und die Kombination der Gleichungen (15) und (16) ergibt:

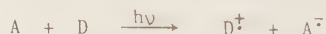
$$\mu_{\ddot{U}Z}^2 = r_{\ddot{U}Z}^3 \left\{ \left(\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} \right) \right\} + 2.303 S k_B T \quad (17)$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-4} \text{ D}^2 \text{ A}^{-3} \text{ K}^{-1}$$

T = absolute Temperatur; 286 K.

IX.2. Photosensibilisierter Elektronen-Transfer

Photochemische Reaktionen können sowohl über Energieübertragungsmechanismen als auch über einen Elektronentransfermechanismus ablaufen.



Ein solcher Prozeß kann nach Anregung des Donors, des Akzeptors oder eines Donor/ Akzeptor-Komplexes erfolgen. Der Mechanismus von photochemischen Elektronenübertragungsreaktionen wurde von Weller^{183a)} eingehend untersucht.

Nach der von Rehm und Weller^{183b)} aufgestellten Gleichung

$$\Delta G = 23.06 \left(E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{A}) - \frac{e^2}{\epsilon r} - E_{0,0} \right) \text{ kcal/Mol} \quad (18)$$

läßt sich die Änderung der freien Energie für einen Elektronen-Transfer von einem Donor (D) auf den Akzeptor (hier DCA oder DCN) berechnen.

$E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D})$: Oxidationspotential des Donors

$E_{1/2}^{\text{Red}}(\text{A})$: Reduktionspotential des Akzeptors, wobei DCA = -0.89 V und DCN = -1.28 V.

$E_{0,0}$: Singulett-Anregungsenergie von DCA (2.88 eV) bzw. DCN (3.45 eV).

$\frac{e^2}{\epsilon r}$: Energieänderung bei der Trennung des Radikationenpaares, mit r als mittleren Abstand und ϵ als Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
= 0.06 eV in Acetonitril.

Gleichung (18) ermöglicht also eine Voraussage, welche Donatoren eingesetzt werden können, d.h. bei welchem Wert ΔG negativ wird. Somit resultiert aus den oben angegebenen Daten, daß bei DCA sensibilisierten Photooxygenierungen das Oxidationspotential des Donors unter 2.05 V, bei DCN sensibilisierten Reaktionen $E_{1/2}^{\text{Ox}}(\text{D})$ unter 2.23 V liegen sollte.

Ein-Elektronentransferprozesse werden auch bei Löschreaktionen von $^1\text{O}_2$ mit elektronenreichen Verbindungen diskutiert. Aus der Rehm-Weller-Gleichung (18) läßt sich ermitteln (mit $E(\text{O}_2^{\cdot -}/\text{O}_2) = -0.57 \text{ V}^{184})$, $E_{0,0} = 22.6 \text{ kcal/mol}$ und $\frac{e^2}{\epsilon r} = 0.53 \text{ kcal/mol}^{184})$ im wässrigen Medium), daß diese Prozesse mit Donatoren möglich sind, deren Oxidationspotentiale bei +0.5 V oder darunter liegen.

X. Zusammenfassung

1. Anhand von zwölf unterschiedlich alkyl- und arylsubstituierten Oxazolen konnte gezeigt werden, daß bei der Singulett-Sauerstoff-addition an Oxazole als Primärprodukte quantitativ die entsprechenden Oxazol-endoperoxide gebildet werden.
2. Die Oxazol-endoperoxide konnten durch die mit TPP- oder RB-sensibilisierte Photooxygenierung der einzelnen Oxazole bei tiefen Temperaturen und anschließender Kurzwegdestillation in Substanz isoliert werden. Diese Verbindungen zersetzen sich in Substanz bei Temperaturen von -40°C bis 0°C explosiv.
Der Nachweis erfolgte durch Tieftemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Alle spektroskopischen Daten unterstützen die Annahme einer Sekundärozonidstruktur, insbesondere der Verbindungen 38, 43, 47, 54 und 60.
3. Die Oxazol-endoperoxide lassen sich, wie am Beispiel von Verbindung 26 gezeigt werden konnte, mit Triphenylphosphin zu Iminen reduzieren.
4. Die thermische Umlagerung der Oxazol-endoperoxide wurde durch langsame Erwärmen auf Raumtemperatur mittels kontinuierlich durchgeführter ^1H -NMR-Tieftemperaturmessungen untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, daß der in der 2-Stellung sitzende Substituent einen dirigierenden Einfluß auf die Produktbildung ausübt.
Während die in der 2-Stellung mit einer Phenylgruppe substituierten

Verbindungen ausschließlich zu den entsprechenden Triamiden umlagern, zerfallen die in der 2-Stellung unsubstituierten Oxazol-endoperoxide in die entsprechenden Anhydride und Nitrile. Bei den Ozoniden, die in der 2-Stellung eine Methylgruppe tragen, beobachtet man sowohl die Bildung der Triamide als auch der Anhydride und Nitrile.

Die Thermolyse zu den Triamiden verläuft über eine Baeyer-Villiger-Umlagerung, wobei, wie bei den Verbindungen 26, 32 und 43 ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, die Iminoanhydride 27, 33 und 77 als instabile Zwischenverbindungen auftreten.

Bei dem Zerfall der Oxazol-endoperoxide 47, 53, 60 und 63 zu den Anhydriden und Nitrilen waren ^1H -NMR-spektroskopisch keine Zwischenverbindungen zu beobachten.

5. Die Untersuchung der Thermolyse von 2-methylsubstituierten Oxazol-endoperoxiden in verschiedenen Lösungsmitteln ergab, daß die Produktverteilung weitgehend solvensunabhängig ist.
6. Durch Darstellung der Endoperoxide 32, 38, 50, 53 und 58 und Zugabe äquimolarer Mengen Methanol bei tiefen Temperaturen erhält man als Additionsprodukte die entsprechenden 4-Methoxy-5-hydroperoxy-4,5-dihydrooxazole, die bei tiefen Temperaturen in Substanz isoliert werden konnten.

Alle Methanoladditionsprodukte zersetzen sich in Substanz bei Raumtemperatur spontan unter heftiger Erwärmung. Der Konstitutionsnachweis erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Tiefemperatur-Spektroskopie.

Wie anhand der Verbindungen 26 und 38 gezeigt werden konnte, konkurriert die Methanoladditionsreaktion in Abhängigkeit von der Struktur des Substrates mit der thermisch induzierten Umlagerungsreaktion.

7. Die Methanoladdukte zerfallen stets in mit R^5 - Resten substituierte Methylester und in mit R^2 - und R^4 - substituierte Diamide. Während des Zerfalls der Methanoladdukte konnten 1H -NMR-spektroskopisch keine weiteren Zwischenverbindungen beobachtet werden. Für den Ablauf des Zerfalls wurde ein Mechanismus vorgeschlagen.
8. Zur Überprüfung, ob die Bildung der Oxazol-endoperoxide über eine zwitterionische Zwischenstufe abläuft, wurden die Oxazole 25 und 49 in Gegenwart von Trimethylsilylcyanid bei tiefen Temperaturen photo-oxygeniert und 1H -NMR-spektroskopisch untersucht. In beiden Fällen konnten nur die thermischen Umlagerungsprodukte isoliert werden, was gegen die o.a. Annahme spricht.
9. Die Umsetzung von Trimethyloxazol 49 mit PTAD führt zu dem Arylketon 116. Die Reaktion scheint hier über eine zwitterionische Zwischenstufe abzulaufen.
10. Die Reaktion zwischen den Oxazolen und 1O_2 erfolgt, abhängig von der Struktur der Oxazole, mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zwischen 8.5 und $0.2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Methanol als Lösungsmittel. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden mit den k_r -Werten anderer fünfgliedriger Heterocyclen verglichen.

11. Die Solvensabhängigkeit der Singulett-Sauerstoff-Addition an 4-Methyloxazol (59) und 2,5-Diphenyloxazol (42) wurde mit sieben Lösungsmitteln untersucht. Der Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist äußerst gering: das Dipolmoment des Übergangszustandes der Reaktion von 59 wurde zu 2.44 Debye berechnet.

Dieses Ergebnis ist mit der Annahme eines konzertierten Reaktionsverlaufes der $^1\text{O}_2$ - Reaktion an cyclische 1,3- Diene im Einklang.

12. Es wurde gezeigt, daß 1,3,4- und 1,2,5- Oxadiazole sowie 5-Methylisoxazol sich gegenüber Singulett-Sauerstoff als inert erweisen. Weiterhin sind die 1,3,4- Oxadiazole aufgrund ihres hohen Oxidationspotentials nicht in der Lage, über einen Elektronen-Transfer-Photooxygenierungsmechanismus abzureagieren.

Die Verbindungen 125, 127 und 128 wurden auf ihre mögliche Funktion als $^1\text{O}_2$ -Löcher untersucht.

13. Die Reaktionsbedingungen für die farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von unterschiedlich substituierten 2,3-Dihydropyrazinen wurden überprüft. Sowohl bei der Belichtung der 2,3-Dihydropyrazine ohne Sensibilisator unter N_2 - oder O_2 -Atmosphäre als auch bei der Belichtung unter N_2 -Atmosphäre in Gegenwart eines Sensibilisators konnte die photochemische Umlagerung zu Imidazolen ausgeschlossen werden.

14. Die farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von 5- und/ oder 6-methylierten 2,3-Dihydropyrazinen führte zur Bildung von Iso-

cyaniden. Die Konstitutionsbestimmung dieser Verbindungen erfolgte anhand der spektroskopischen und analytischen Daten.

15. Neben den Isocyaniden wurde bei der Photooxygenierung der 5- und/oder 6- methylierten 2,3-Dihydropyrazine ^1H -NMR-spektroskopisch je ein weiteres Photooxygenierungsprodukt beobachtet, die bis jetzt noch nicht isoliert werden konnten.

Die Produktverhältnisse sind leicht lösungsmittelabhängig.

Thermolyse und Photolyse der Photooxygenierungsprodukte von 142 ergaben, daß es sich bei der unbekannten Komponente um eine thermisch labile, andererseits jedoch photostabile Verbindung handelt, die durch Thermolyse teilweise in das Isocyanid 144 umgewandelt wird.

16. Durch den Einsatz von Tri-t-butyl-phenol als Radikalfänger und DABCO als $^1\text{O}_2$ -Löcher konnte festgestellt werden, daß die Photooxygenierung der 2,3-Dihydropyrazine unter Beteiligung von Singulett-Sauerstoff abläuft. Für die Bildung der Isocyanide wurde ein Mechanismus vorgeschlagen.

XI. Literatur

1. a) A.Windaus, J.Brunken, Liebigs Ann.Chem. **1928**, 460, 225
b) H.Kautsky, H.de Bruijn, Naturwiss. **1931**, 19, 1043.
2. K.Gollnick, Adv.Photochem. **1968**, 6, 1.
3. a) K.Gollnick, La Chimica e l'Industria **1982**, 64, 156-166.
b) R.W.Denny, A.Nickon, Org.React. **1973**, 20, 133.
4. H.Sies, Angew.Chem. **1986**, 98, 1061.
5. N.J.Turro, G.S.Cox, M.A.Paczkowski, Topics in Current Chemistry **1985**, 129, 57-97 (Hrsg. F.L.Boschke), Springer Verlag.
6. a) N.J.Krinsky, Trends Biochem.Sci. **1977**, 2, 35.
b) H.v.deBergh, P.Cornaz, Nachr.Chem.Tech.&Lab. **1985**, 33, 582.
7. J.N.Pitts Jr., B.J.Finlayson, Angew.Chemie **1975**, 87, 18.
8. a) H.Frank, W.Frank, Nachr.Chem.Tech.Lab. **1986**, 34, 15.
b) G.O.Schenck, Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh-Siegen, 20.-22.Nov. **1985**.
European Photochemistry Association **1985**, 23/24, 15.
9. L.Herzberg, G.Herzberg, Astrophys.J. **1947**, 105, 353.
10. M.Kasha, A.U.Khan, Ann.N.Y.Acad.Sci. **1970**, 171, 5.
11. P.B.Merkel, D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **1972**, 94, 1029.
12. P.B.Merkel, D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **1972**, 94, 7244
13. A.U.Khan, D.R.Kearns, J.Chem.Phys. **1968**, 48, 3272.
14. a) K.Gollnick, T.Franken, G.Schade, G.Dörhöfer, Ann.N.Y.Acad.Sci. **1970**, 171, 89.
b) W.Adam, Chem.-Ztg. **1975**, 99, 142.
15. W.Bader, E.A.Ogryzlo, Disc.Far.Soc. **1964**, 37, 46.

16. a) K.Gollnick, G.Schade, Tetrahedron Lett. **1973**, 857.
b) D.Haisch, Dissertation Universität München, **1976**.
17. a) H.H.Seliger, Anal.Biochem. **1960**, 1, 60.
b) E.McKeown, W.A.Waters, J.Chem.Soc.B **1966**, 1040.
18. a) R.W.Murray, M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. **1968**, 90, 537, 4161.
b) R.W.Murray, M.L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. **1969**, 91, 5358.
c) A.P.Schaap, K.Kees, A.L.Thayer, J.Org.Chem. **1975**, 40, 1185.
d) E.J.Corey, M.M.Mehrotra, A.U.Khan, J.Am.Chem.Soc. **1986**, 108, 2472.
19. a) H.H.Wasserman, J.R.Scheffer, J.Am.Chem.Soc. **1967**, 89, 3073.
b) I.Saito, T.Matsuura, FreeRad.Res.Comms. **1986**, 2,
20. A.M.Falick, B.H.Mahan, J.Chem.Phys. **1967**, 47, 4778.
21. a) A.U.Khan, Chem.Phys.Lett. **1980**, 72, 112.
b) J.R.Hurst, J.D.McDonald, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **1982**, 104, 2065.
22. a) W.Adam, Chem. unserer Zeit **1982**, 16, 170.
b) E.A.Ogryzlo, E.A.Pearson, J.Chem.Phys. **1968**, 72, 2913.
23. a) S.N.Foner, R.L.Hudson, J.Chem.Phys. **1956**, 25, 601.
b) I.D.Clarke, R.P.Wayne, Mol.Phys. **1970**, 18, 523.
24. K.Gollnick, G.O.Schenck "Oxygen as a Dienophile" in 1,4-Cycloaddition Reactions, J.Hamer (Hrsg.), Acad.Press, New York 1967, S.255.
25. a) M.J.S.Dewar, W.Thiel J.Am.Chem.Soc. **1977**, 99 2338.
b) R.D.Ashford, E.A.Orgyzlo, Can.J.Chem. **1974**, 52, 3544.
26. P.D.Bartlett, A.P.Schaap, J.Am.Chem.Soc. **1970**, 92, 3223.
27. a) C.S.Foote, PureAppl.Chem. **1971**, 27, 639.
b) R.Tang, H.J.Yue, J.F.Wolff, F.Mares, J.Am.Chem.Soc. **1978**, 100, 5248.
c) P.D.Bartlett, Pure Appl. Chem. **1971**, 27, 597.

28. K.Gollnick, H.J.Kuhn in "Singlet-Oxygen", H.H.Wasserman, R.W.Murray (Hrsg.), Acad.Press, New York 1979, S.287.
29. G.O.Schenck, Naturwiss. **1948**, 35, 28.
30. a) M.J.S.Dewar, W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. **1975**, 97, 3978.
b) L.M.Stephenson, M.J.Grdina, M.Orfanopoulos, Acc.Chem.Res. **1980**, 419-425.
31. C.S.Foote, J.W.Peters, J.Am.Chem.Soc. **1971**, 93, 3795.
32. K.Gollnick, J.H.E.Lindner, Tetrahedron Lett. **1973**, 1903.
33. a) G.O.Schenck, Angew.Chem. **1957**, 69, 579.
b) G.O.Schenck, K.Gollnick, J.Chem.Physique **1958**, 55, 892.
c) J.H.E.Lindner, H.J.Kuhn, K.Gollnick Tetrahedron Lett. **1972**, 1705.
d) M.H.Fisch, J.C.Gramain, J.A.Oleson, J.Chem.Soc.Chem.Comm. **1970**, 13. ibid. **1971**, 663.
34. a) C.Ouannes, T.Wilson, J.Am.Chem.Soc. **1968**, 90, 6528.
b) C.S.Foote, Ann.N.Y.Acad.Sci. **1970**, 171, 139.
35. a) C.S.Foote, R.W.Denny, J.Am.Chem.Soc. **1968**, 90, 6233.
b) A.Farmilo, F.Wilkinson, Photochem.Photobiol. **1973**, 18, 447.
36. W.F.Smith Jr., W.G.Herkstroeter, K.L.Eddy, J.Am.Chem.Soc. **1975**, 97, 2764
37. R.M.Badger, A.C.Wright, R.F.Whitloch, J.Chem.Phys. **1963**, 43, 4345.
38. C.A.Long, D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. **1975**, 97, 2018.
39. J.R.Hurst, G.B.Schuster J.Am.Chem.Soc. **1982**, 104, 6895.
40. K.I.Salakhiddinov, I.M.Byteva, G.P.Gurinovich, Zh.Prkl.Spektroskop. **1982**, 34, 892.
41. a) K.Furukawa, E.A.Ogryzlo, J.Photochem. **1972**, 1, 163.
b) R.H.Young, D.R.Brewer in "Singlet-Oxygen", Reactions with Organic Compounds and Polymers" R.Rånby, R.F.Rabek (Hrsg.), Wiley N.Y.1987, S.36.

42. R.H.Young, R.L.Martin, D.Feriozi, D.Brewer, R.Kayser, Photochem. and Photobiol. **1973**, 17, 233.
43. D.Rehm, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **1969**, 73, 834.
44. I.Saito, T.Matsuura, K.Inoue, J.Am.Chem.Soc. **1983**, 105, 3200.
45. A.U.Khan, M.Kasha, Ann.N.Y.Acad.Sci. **1970**, 171, 24.
46. G.O.Schenck, Angew.Chem. **1944**, 56, 101.
47. a) C.Dufraisse, S.Ecary C.R.Acad.Sci.Paris **1946**, 233, 735.
b) C.Dufraisse, G.Rio, A.Ranjon, C.R.Acad.Sci.Paris **1967**, 246, 516.
c) E.Koch, G.O.Schenck, Chem.Ber. **1966**, 99, 1984.
d) K.Gollnick, A.Griesbeck, Angew.Chem. **1983**, 95, 751.
48. a) R.E.Lutz, W.J.Welstead Jr., R.G.Bass, J.I.Dale, J.Org.Chem. **1962**, 27, 1111.
b) K.Gollnick, A.Griesbeck, Tetrahedron **1985**, 41, 2057-2068.
49. a) T.Matsuura, I.Saito, "Photochemistry of Heterocyclic Compounds" (Hrsg O.Buchardt) Wiley New York, 1976, S.469.
b) M.L.Graziano, M.R.Iesce, R.Scarpati J.Chem.Soc.PerkinTrans.1, **1982** 2007.
c) M.L.Graziano, M.R.Iesce; B.Carli, R.Scarpati Synthesis **1982**, 736.
50. M.L.Graziano, M.R.Iesce, A.Cinotti, R.Scarpati, persönliche Mitteilung an Prof.Dr.K.Gollnick.
51. C.H.Schroeter, R.Appel, R.Brammer, G.O.Schenck, Liebigs Ann.Chem. **1966**, 697, 42.
52. a) C.S.Foote, M.T.Wuesthoff, S.Wexler, I.G.Burstain, R.Denny, G.O.Schenck, K.H.Schulte-Elte, Tetrahedron **1967**, 23, 2583.
b) B.L.Feringa, R.J.Butselaar, Tetrahedron Lett. **1982**, 23, 1941.
53. H.H.Wasserman, I.Saito, J.Am.Chem.Soc. **1975**, 97, 905.
54. W.Adam, H.J.Eggelte, A.Rodriguez, Synthesis, **1979**, 383.

55. a) T.Y.R.Tsai, K.Wiesner, Can.J.Chem. **1982**, 60, 2161.
b) P.Magnus, P.M.Cairns, C.S.Kim, Tetrahedron Lett. **1985**, 26, 1963.
c) P.Magnus, P.M.Cairns, J.Am.Chem.Soc. **1986**, 108, 217.
56. a) K.Gollnick, A.Griesbeck, Tetrahedron Lett. **1984**, 25, 725.
b) K.Gollnick, A.Griesbeck, Tetrahedron **1984**, 40, 3225-3251.
57. D.A.Lightner, G.S.Bisacchi, R.D.Norris, J.Am.Chem.Soc. **1976**, 98, 802.
58. D.A.Lightner, C.S.Peak, J.Org.Chem. **1975**, 40, 2724.
59. a) D.A.Lightner, D.I.Kirk, R.D.Norris, J.Heterocycl.Chem. **1974**, 11, 1097.
b) H.H.Wasserman, B.Lipshutz in "Singlet-Oxygen", H.H.Wasserman,
R.W.Murray (Hrsg.), Academic Press, New York 1979, S.456.
60. D.A.Lightner, L.K.Low, J.Heterocycl.Chem. **1975**, 12, 793.
61. L.Weil, T.S.Seibles, Arch.Biochem.Biophys. **1955**, 54, 368.
62. a) W.J.Ray Jr., D.E.Koshland Jr., J.Biol.Chem. **1962**, 237, 2493.
b) M.Nagatani, J.Biochem. **1960**, 48, 633.
63. a) E.H.White, M.J.Harding, J.Am.Chem.Soc. **1964**, 86, 5686.
b) J.Sonnenberg, D.M.White *ibid.* **1964**, 86, 5685.
64. H.H.Wasserman, K.Stiller, M.B.Floyd, Tetrahedron Lett. **1968**, 3277.
65. H.-S.Ryang, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. **1979**, 101, 6683.
66. M.J.S.Dewar, W.Thiel, J.Am.Chem.Soc. **1975**, 97, 3978.
67. I.Saito, T.Matsuura, M.Nakagawa, T.Hino, Acc.Chem.Res. **1977**, 10, 346.
68. s.Lit.59b) S.487.
69. V.Bhat, M.V.George, Chem.Rev. **1979**, 79, 466.
70. O.Tusge, K.Oe, Y.Ueyama, Chem.Lett. **1976**, 425.
71. N.H.Evans, I.H.Leaver, Aust.J.Chem. **1974**, 27, 1797.
72. N.A.Evans, Aust.J.Chem. **1975**, 28, 433.
73. T.Akasaka, M.Nakagawa, Y.Nomura, R.Sato, K.Sameno, W.Ando,
Tetrahedron **1986**, 42, 3807.

74. W.Ando, R.Sato, M.Yamashita, T.Akasako, H.Miyazaki, J.Org.Chem. **1983**, 48, 542.
75. V.Bhat, V.M.Dixit, B.G.Ugarkar, A.M.Trozzolo, M.V.George, J.Org.Chem. **1979**, 44, 2957.
76. M.B.Floyd, Diss.Abstr.Int.B **1967**, 27, 3457, Chem.Abstr. 1967, 99941.
77. B.S.Joshi, W.I.Taylor, B.S.Bhate, S.S.Karmarkar, Tetrahedron **1963**, 19, 1437.
78. H.H.Wasserman, M.B.Floyd, Tetrahedron **1966**, (Suppl.7), 441.
79. M.E.Ackerman, G.H.Daub, F.N.Hayes, H.A.Mackay in "Organic Scintillations and Liquid Scintillation Counting", D.L.Horrocks, C.Peng (Hrsg.), Academic Press, New York 1971, S.315ff.
80. Lit. 59b) S.487ff.
81. H.H.Wasserman, J.R.Scheffer J.Am.Chem.Soc. **1967**, 89, 3073.
82. H.H.Wasserman, J.R.Scheffer, J.L.Cooper, J.Am.Chem.Soc. **1972**, 94, 4991.
83. H.H.Wasserman, F.J.Vinick, Y.C.Chang, J.Am.Chem.Soc. **1972**, 94, 7180.
84. M.L.Graziano, M.R.Iesce, A.Carotenuto, R.Scarpati, J.Heterocycl.Chem. **1977**, 14, 261.
85. M.L.Graziano, M.R.Iesce, R.Scarpati, J.Heterocycl.Chem. **1978**, 15, 1205.
86. a) M.J.S.Dewar, Chem.Brit. **1975**, 11, 97, 106.
b) s.Lit.66.
87. M.L.Graziano, M.R.Iesce, A.Carotnuto, R.Scarpati, Synth.Commun. **1977**, 572.
88. G.C.Levy, G.L.Nelson in "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", J.Wiley & Sons, 1972.
89. Q.E.Thompson, J.Am.Chem.Soc. **1951**, 73, 5841.
90. R.T.Lalonde, C.B.Davis, J.Org.Chem. **1969**, 35, 771.

91. M.L.Graziano, A.Carotenuto, M.R.Iesce, R.Scarpati, Tetrahedron Lett. 1977, 447.
92. W.Schneider, J.Chem.Phys. 1958, 28, 601,603.
93. D.J.Brown, P.B.Gösh, J.Chem.Soc. B, 1969, 270.
94. G.A.Olah, Y.D.Vankar, M.A.Sommer, Angew.Chem. 1979, 91, 649.
95. H.O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme 1984.
96. K.Knutzen-Mies, Dissertation München 1987.
97. H.H.Wasserman, G.R.Lenz, Tetrahedron Lett. 1974, 3947.
98. H.H.Wasserman, G.R.Lenz, Heterocycles 1976, 5, 409-412.
99. R.Criegge, Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 1975, 14, 745.
100. H.H.Wasserman Ann.N.Y. Acad.Sci. 1970, 171, 108-120.
101. D.W.Kurtz, H.Shechter, Chem.Commun. 1966, 19, 689.
102. H.H.Wasserman, E.Druckrey, J.Am.Chem.Soc. 1968, 90, 2440.
103. a) D.Y.Curtin, L.L.Miller, Tetrahedron Lett. 1965, 1869.
b) D.Y.Curtin, L.L.Miller, J.Am.Chem.Soc. 1967, 89, 637.
104. O.Mumm, H.Hesse, H.Volquartz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 1915, 48, 379.
J.W.Schulenberg, S.Archer, Org.React. 1965, 14, 1.
105. a) A.W.Chapman, J.Chem.Soc. 1925, 1992.
b) A.W.Chapman, J.Chem.Soc. 1930, 2458.
106. M.L.Graziano, M.R.Iesce, A.Carotenuto, R.Scarpati J.Heterocycl.Chem. 1977, 14, 261.
107. R.M.Moriarty, C.L.Yeh, K.C.Ramey, R.W.Whitehurst, J.Am.Chem.Soc. 1970, 92, 6360.
108. D.Hoppe, U.Schöllkopf, Angew.Chem. 1970, 82, 290.
109. M.L.Graziano, M.R.Iesce, R.Scarpati, J.Heterocycl.Chem. 1979, 16, 129.
110. M.L.Graziano, M.R.Iesce, A.Cinotti, R.Scarpati, persönliche Mitteilung an Prof. Dr. K.Gollnick.

111. a) R.Grigg, R.Hayes, J.L.Jackson, Chem.Comm. **1969**, 1167.
b) H.Gotthardt, R.Huisgen, H.O.Baeyer, J.Am.Chem.Soc. **1970**, 92, 434.
112. R.Grigg, J.L.Jackson, J.Chem.Soc. C **1970**, 552.
113. W.Adam, Angew.Chem. **1974**, 86, 683.
114. A.Griesbeck, Dissertation München 1984.
115. K.Peters, E.M.Peters, H.G.v.Schnering, A.Griesbeck, K.Gollnick, Zt.f.Kristallographie **1984**, 168, 153.
116. a) N.Ardabilch, A.O.Fitton, J.R.Frost, F.K.Oppong-Boachie, A.Hamid, A.Hadi, A.B.M.Sharif, J.Chem.Soc., Perkin Trans.1 **1979**, 539.
b) M.A.Weinberger, R.Greenhalgh, Can.J.Chem. **1963**, 41, 1038.
117. T.Wilson, Photochem.Photobiol. **1969**, 10, 441.
118. T.Goto, H.Nakamura, Chem.Comm. **1978**, 781.
119. A.Schaap, R.A.Burns, K.A.Zaklika, J.Am.Chem.Soc. **1977**, 99, 1270.
120. M.Matsumoto, K.Kondo, J.Am.Chem.Soc. **1977**, 99, 2393.
121. W.Adam, A.Rodriguez, J.Am.Chem.Soc. **1980**, 102, 406.
s.a. Lit.99.
122. a) M.Matsuura, I.Saito, Tetrahedron Lett. **1968**, 3273.
b) C.S.Foote, J.W.-P.Lin, Tetrahedron Lett. **1968**, 3267.
123. a) C.W.Jefford, C.G.Rimbault, J.Am.Chem.Soc. **1978**, 100, 295.
b) C.W.Jefford, C.G.Rimbault, Tetrahedron Lett. **1977**, 2375.
c) G.Rousseau, F.Lechvallier, F.Heut, T.M.Conia, Tetrahedron Lett. **1978**, 3287.
124. T.Hatsui, H.Takeshita, Bull.Chem.Soc.Jpn. **1980**, 53, 2655.
125. a) A.Albini, G.F.Betlinetti, G.J.Minoli, J.Org.Chem. **1983**, 48, 1080.
b) s.Lit. 100.
126. a) I.Saito, S.Niiala in "Peroxides: The Chemistry of Functional Groups", S.Patai, Ed.Wiley, New York 1983, S.311.
b) Lit. 59b), S.430.

127. a) C.W.Jefford, S.Kohmoto, J.Boukouvalas, U.Burger, J.Am.Chem.Soc. **1983**, 105, 6498.
b) S.Wilson, G.B.Schuster, J.Am.Chem.Soc. **1983**, 105, 679.
128. a) S.L.Mattes, S.J.Farid, J.Am.Chem.Soc. **1982**, 104, 1454.
b) L.E.Manring, J.Eriksen, C.S.Foote, J.Am.Chem.Soc. **1980**, 102, 4275.
129. I.Saito, H.Nakagawa, Y.-H.Kuo, K.Obata, T.Matsuura, J.Am.Chem.Soc. **1985**, 107, 5279.
130. I.Saito, Y.-H.Kuo, T.Matsuura, Tetrahedron Lett. **1986**, 2757.
131. R.C.Cookson, S.S.H.Gilani, I.D.R.Stevens, Tetrahedron Lett. **1962**, 615.
132. a) C.A.Seymour, F.D.Greene, J.Am.Chem.Soc. **1980**, 102, 6385.
b) M.Balci, B.Atasoy, Tetrahedron Lett. **1984**, 4033.
c) W.Adam, M.Dürr, K.H.Pauly, E.M.Peters, K.Peters, H.Rebollo, H.G.v.Schnering, J.Org.Chem. **1984**, 49, 1333.
133. R.Huisgen, W.E.Konz, U.Schnegg, Angew. Chem. **1972**, 84, 765.
134. A.Huth, D.Rosenberg, I.Schuhmann, K.Thielert, LiebigsAnn.Chem. **1984**, 641.
135. a) R.P.Wayne, Adv.Photochemistry **1969**, 7, 311.
b) K.Gollnick, Adv.Chem.Ser. **1968**, 77, 78.
c) D.R.Kearns, Chem.Rev. **1971**, 71, 395.
s.auch Lit. 2) 3b) und 24).
136. R.B.Woodward, R.Hoffmann, Angew.Chem. **1969**, 81, 797.
137. J.W.Iver, J.Am.Chem.Soc. **1984**, 106, 3806.
138. L.M.Tolbert, M.B.Ali, J.Am.Chem.Soc. **1984**, 106, 3806.
139. a) G.Rio, L.Berthelot, Bull.Soc.Chim.Fr. **1970**, 1509.
b) G.Rio, L.Berthelot, Bull.Soc.Chim.Fr. **1971**, 2938.
140. a) E.L.Clennan, M.E.Mehrshikh-Mohammadi, J.Am.Chem.Soc. **1983**, 105, 5932.
b) E.L.Clennan, M.E.Mehrshikh-Mohammadi, J.Am.Chem.Soc. **1984**, 106, 7112.
141. H.H.Wasserman, J.E.Pickett, F.S.Vinnick, Heterocycles **1981**, 1069.
142. K.J.Laidler, H.E.Eyring, Ann.N.Y.Acad.Sci. **1940**, 39, 303.
143. a) C.S.Foote, R.W.Denny, J.Am.Chem.Soc. **1971**, 93, 5162.

143. b) A.P.Schaap, K.A.Zaklika, B.Kashar, W.M.Fung, J.Am.Chem.Soc. 1980, 102, 386.
144. a) R.H.Young, R.L.Martin, N.Chinh, C.Mallou, R.H.Kayser, Can.J.Chem. 1972, 50, 932.
b) D.R.Kearns, J.Am.Chem.Soc. 1969, 91, 6554.
c) s.a. Lit. 59b) S.511.
145. s.Lit. 59b) K.Gollnick, H.J.Kuhn "Ene-Reactions with Singlet-Oxygen", S.287
146. a) E.Koch Tetrahedron 1968, 24, 6295.
b) R.H.Young, K.Wehrly, R.L.Martin, J.Am.Chem.Soc. 1971, 93, 5774.
c) G.Distefano, S.Pignatoro, G.Innorta, F.Fringuelli, G.Marino, A. Taticchi, Chem.Phys.Lett. 1973, 22, 132.
d) J.A.Sell, A.Kuppermann, Chem.Phys.Lett. 1971, 16, 355.
e) P.Bischof, E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta 1970, 53, 1677.
f) J.H.D.Eland, Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Phys. 1969, 2, 471.
g) A.A.Gorman, G.Lovering, M.A.J.Rodgers, J.Am.Chem.Soc. 1979, 101, 3050.
147. a) C.T.Mortimer "Reaction Heats and Bond Strengthes", Perg.Press, London 1962.
b) M.J.S.Dewar, N.Trinajstic, Theor.Chim.Acta 1970, 17, 235.
148. a) J.vanAlphen, RecTrav.Chim. 1942, 61, 892, 896.
b) T.Wagner-Jauregg, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 63, 3213.
c) R.Pummerer, H.Fiesselmann, Ann.Chem. 1940, 544, 206.
d) R.Adams, W.Reifschneider, Bull.Soc.Chim.France 1958, 23.
e) R.Adams, J.W.Way, J.Am.Chem.Soc. 1954, 79, 417.
149. P.Lechtken, Z.Naturforsch. 1976, 31b, 1436.
150. M.E.Landis, D.C.Madoux, J.Am.Chem.Soc. 1979, 101, 5106.
151. G.Utschick, Dissertation München.
152. a) A.Padwa, E.Glazer, J.Am.Chem.Soc. 1972, 94, 7788.
b) D.R.Arnold, V.Y.Abraityis, D.Mc.LeodJr., Can.J.Chem. 1971, 49, 923.

152. c) P.Beak, J.L.Miesel, J.Am.Chem.Soc. 1967, 89, 2375.
d) T.Matsuura, Y.Ito, Bull.Chem.Soc.Jpn. 1974, 47, 1724.
153. V.Bhat, M.V.George, J.Org.Chem. 1979, 44, 3288.
154. M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektr. Methoden i.d. org. Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
155. R.W.Stephany, M.J.A.deBie, W.Dreuth, Organ.Magn.Reson. 1974, 6, 45.
156. H.Masuda, M.Yoshida, T.Shibamoto, J.Agric.FoodChem. 1981, 29, 944.
157. A.Schnatterer, Dissertation München 1986.
158. H.Paur, Dissertation Universität München 1982.
159. G.O.Schenck, Dechema-Monographien 1955, 24 105.
160. a) G.H.Barnatt, M.F.Hudson, K.M.Smith, J.Chem.Soc.PerkinTrans I 1975, 1401.
b) G.H.Barnett, M.F.Hudson, K.M.Smith TetrahedronLett. 1973, 2887.
161. H.Beyer, H.Fritsch, Ber.Dtsch.Chem.Gesell. 1925, 58, 323.
162. L.Heiss, E.F.Paulus, H.Rehling, LiebigsAnn.Chem. 1980, 1583.
163. H.Weidinger, J.Kranz Chem.Ber. 1963, 96, 1049.
164. R.A.Olofson, J.S.Michelmann, J.Org.Chem. 1965, 30, 1854.
165. B.S.Friedmann, M.Sparks, R.Adams, J.Am.Chem.Soc. 1937, 59, 2262.
166. G.Theilig, Chem.Ber. 1953, 86, 96.
167. S.Gabriel, Chem.Ber. 1910, 43, 1283.
168. A.M.vanLeusen, B.E.Hoogenboom, H.Siderius, TetrahedronLett. 1972, 2369.
169. H.Bredereck, R.Gompper, Chem.Ber. 1954, 87, 700.
170. C.Zinstag, B.Prijs, Helv.Chim.Acta 1949, 32, 148.
171. A.Treibs, W.Sutter Chem.Ber. 1952, 84, 96
172. Q.E.Thompson, J.Am.Chem.Soc. 1951, 73, 5841.
173. K.Kikukawa, K.Kino, K.Nagira, F.Wada, T.Matsuura, J.Org.Chem. 1981, 46, 4413.
174. G.F.Fanta, J.Org.Chem. 1964, 29, 981.
175. L.I.Krimen, OrganicSynthesis 1970, 35, 771.
176. R.E.Dunbar, G.C.White, J.Org.Chem. 1958, 23, 915.

177. W.R.Agnus, G.I.Llewelyn, G.Scott, Trans.FaradaySoc. 1954, 50, 1311.
178. H.U.v.Vogel, Chemiker Kalender, Springer Verlag, 1974.
179. A.T.Mason, BerDtsch.Chem.Ges. 1887, 20, 267.
180. I.F.Flament, M.Stoll, Helv.Chim.Acta 1967, 50, 1754.
181. a) J.G.Kirkwood, J.Chem.Phys. 1934, 2, 351.
b) K.J.Laidler, H.E.Eyring, AnnN.Y.Acad.Sci. 1940, 39, 303.
182. W.C.Mackrodt, A.Wardley, P.A.Curnuck, N.L.Owen, J.Sheridan, ChemCommun.
Chem.Comm. 1966, 692.
183. a) H.Leonhard, A.Weller, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 1963, 67, 791.
b) D.Rehm, A.Weller, Isr.J.Chem. 1970, 8, 259.

Lebenslauf

Name:	Koegler, Sigrid	
Geburtsdatum:	14. November 1956	
Geburtsort:	Weiden i.d.Opf.	
Eltern:	Dr. med. Eberhard Koegler Frigg Koegler, geb. Rieger	
Schulbildung:	1963 - 1968	Grundschule in Weiden
	1968 - 1977	Elly-Heuss-Gymnasium, Weiden
	Juni 1977	Abitur
Studium:	1977 - 1983	Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München
	Mai 1980	Diplomchemiker-Vorprüfung
	Mai 1982	Mündliche Diplomhauptprüfung
	Juli 1982 -	Anfertigung einer Diplomarbeit unter
	Juli 1983	Anleitung von Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München
	Sept. 1983 -	Anfertigung einer Dissertation unter
	Dez. 1986	Anleitung von Prof. Dr. K. Gollnick am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher	seit Sept.	Hauptb. wiss. Hilfskraft halbtags im
Werdegang:	1983	Praktikum für Mediziner am Institut für Organische Chemie der Universität München

